

Modifizierung von Carbon Black mit Ozon: Struktur und Kinetik der Oberflächenintermediate

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Holger Wiederhold
aus Langen

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. K. P. Dinse
Tag der Einreichung:	07.05.2007
Tag der mündlichen Prüfung:	02.07.2007

Darmstadt 2007

D17

Diese Arbeit widme ich meinen lieben Eltern.

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 2003 bis Juli 2006 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

Ich danke:

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die ausgezeichnete Betreuung und das Ermöglichen dieser interessanten Arbeit,

Herrn Dr.-Ing. A. Drochner für die schöne Zusammenarbeit und die unermüdliche Diskussionsbereitschaft,

den Herren Dr. K. Bergemann, Dr.-Ing. K. Krauß, Dr. T. Lüthge und Dr. H. Zoch von der Degussa GmbH, die durch ihre Diskussionsbereitschaft viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben,

Herrn Dipl.-Ing. P. Kampe für die Unterstützung der $^{18}\text{O}_3$ -Experimente,

meinen Bürokollegen Herrn Dr.-Ing. D. Klingler für die freundliche Unterstützung und hilfreichen Ratschläge,

meinen Hauptvertiefungspraktikanten bzw. Diplomanden Dipl.-Ing. A. Alber, Dipl.-Ing. M. Kämmerer und Dipl.-Ing. S. Ungermann für ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit,

den Mitarbeitern des AK Vogel sowie den Mitarbeitern der Werkstätten für die stete Hilfsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt meiner Freundin Dipl.-Ing. Sabine Kohl, die mir durch ihre unendliche Liebe und Geduld immer ein großer Rückhalt war.

1	Einleitung	1
1.1	Motivation.....	2
1.2	Aufgabenstellung	4
1.3	Versuchsstrategie	5
2	Literaturübersicht.....	7
2.1	Carbon Black	8
2.1.1	Verwendung.....	8
2.1.2	Herstellung.....	9
2.1.2.1	Furnaceruß-Verfahren.....	9
2.1.2.2	Flammruß-Verfahren	11
2.1.2.3	Degussa-Gasruß-Verfahren	11
2.1.3	Chemischer Aufbau und anwendungstechnische Eigenschaften..... von Carbon Black	12
2.2	Ozon.....	20
2.2.1	Chemische Reaktionen mit Ozon	25
3	Experimenteller Teil	33
3.1	Verwendete Carbon Black Proben.....	34
3.2	Minireaktor-MS-Apparatur.....	34
3.3	Ozonherstellung	36
3.4	IR-Messung.....	39
3.4.1	Spektrometer	40
3.4.2	IR-Messung am Festkörper (DRIFTS)	40
3.4.2.1	Aufbau	40
3.4.2.2	Durchführung.....	44
3.4.3	IR-Gasmesszelle	50
3.4.3.1	Kalibrierung der IR-Gasmesszelle.....	50
3.4.3.2	Messung der IR-aktiven Gase.....	56
3.5	Fließbett-IR-Apparatur	58
3.5.1	Durchführung.....	59
4	Ergebnisse und Diskussion	63
4.1	Temperaturstabilität der Adsorbate auf Carbon Black	64
4.2	Qualitative und quantitative IR-Spektroskopie an Carbon Black.....	67
4.2.1	IR-Spektroskopie an Carbon Black	67

4.2.2	Qualitative Zuordnung der Oberflächengruppen	71
4.2.3	Quantifizierung mittels DRIFTS	76
4.2.4	Quantifizierung der Oberflächengruppen	82
4.2.5	Potenzial der In-situ-DRIFT-Spektroskopie für die Untersuchung	
	der Reaktionskinetik	93
4.2.5.1	Variation der Reaktionstemperatur	96
4.2.5.2	Variation des Ozonvolumenanteils	102
4.3	Reaktionspfade des Ozons	111
4.3.1	Bilanzierung der Ozonolyse.....	111
4.3.2	Einfluss der Reaktionszeit auf die Selektivitäten S_{Reaktion} , $S_{\text{Zersetzung}}$,	
	$S_{\text{Durchbruch}}$, S'_{OG} , S'_{CO} und S'_{CO_2}	115
4.3.3	Reaktionspfade des Ozons – oxidative Modifizierung	
	vs. Ozonzersetzung	117
4.3.3.1	Temperaturvariation.....	117
4.3.3.2	Variation des Ozonvolumenanteils	127
4.3.3.3	Variation der Einwaage des Gasrußes 1	133
4.3.3.4	Untersuchung verschiedener Carbon Black Klassen	138
4.3.3.5	Zusammenfassung	142
5	Reaktionsmechanismus.....	143
6	Zusammenfassung	151
7	Literaturverzeichnis	157
8	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	172
9	Anhang.....	174
9.1	Charakterisierung der Oberflächengruppen auf Carbon Black.....	175
9.2	Parameter der Gaußfunktionen für die Simulation der Absorptionsbanden.....	
	der IR-Transmissionsspektren	179

1 Einleitung

1.1 Motivation

“To make Inke in haste.
In hast, for a shift when ye have a great neede,
Take woll, or wollen to stand you in steede,
Which burnt in the fyre, the powder beate small:
With vinegar, or water make Inke withall.”

Theophilus, 1581

Tusche (engl. indian ink) wird von der Menschheit seit 5500 Jahren genutzt. Ursprünglich aus Ruß und Öl hergestellt, wurde sie 3500 v. Chr. von einem Hindugelehrten namens PANNINGRISHEE im indischen Attrituwarum zum Schreiben auf Papier aus Palmenmark verwendet [Pat 1989]. Im Jahre 2600 v. Chr. entwickelte der Chinese TIENTSCHEN die Tusche weiter, indem er Lampenruß mit Wasser vermischte und Knochenleim als Verdickungsmittel zusetzte. Dieser Lampenruß ist identisch mit dem heutigen Flammruß, einem speziellen Industrieruß (Carbon Black).

Carbon Black ist aus dem modernen Schriftverkehr nicht mehr wegzudenken. Toner für Laserdrucker und Kopierer enthalten als schwarze Druckfarbe Carbon Black. Hewlett Packard setzt seit den 90er Jahren Carbon Black als schwarzen Farbstoff in Druckertinte ein. Die Weltjahresproduktion von Industrieruß betrug im Jahre 2003 7 Mio Tonnen [Col 2003]. Davon sind 10 % Pigmente, von denen wiederum 4 % zur Sparte der Druckfarben gezählt werden. Hergestellt werden Industrierüße nach dem Furnace-, Gas- sowie Flammrußverfahren. Die anwendungstechnischen Eigenschaften von Carbon Black hängen vor allem von der Primärteilchengröße, der Struktur sowie von den sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen ab [Wol 1993].

Durch eine oxidative Nachbehandlung können, unabhängig vom Herstellungsverfahren, neue Oberflächenoxide auf Carbon Black eingeführt werden. Hierzu werden unter anderem im industriellen Maßstab HNO_3 , NO_2 oder O_3 als oxidative Modifizierungsreagenzien eingesetzt [Kue 1993, Pat 1958, Pat 1943]. Nachbehandelte Industrierüße besitzen bis zu 20 % (g g^{-1}) Sauerstoff, wohingegen ein nichtbehandelter Industrieruß nur 1-5 % (g g^{-1}) Sauerstoff aufweist. Durch die Einführung

sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen wird Carbon Black polarer. Aufgrund der höheren Polarität entmischt sich eine wässrige Carbon Black Dispersion nicht, was z. B. eine Grundvoraussetzung für den Einsatz als schwarzer Farbstoff in Druckertinte ist. Die Oxidation mittels wässriger HNO_3 ist technisch einfach zu realisieren. Die Salpetersäure wird einfach dem Wasser zugesetzt, welches für das Pelletieren von Carbon Black benutzt wird. Der anschließende Trocknungsprozess liefert dann die benötigte Reaktionstemperatur. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die hohe Korrosivität von HNO_3 . Der große Vorteil der oxidativen Modifizierung mit Gasen wie dem Luftsauerstoff, Ozon und NO_2 liegt im Erhalt der Pulverform von Carbon Black. Für die Reaktion mit Luftsauerstoff sind Temperaturen von 350 bis 700 °C notwendig. Bei diesen Temperaturen desorbieren aber schon sauerstoffhaltige Oberflächengruppen. Mit diesem Oxidationsverfahren wird deshalb nur eine limitierte Anzahl von Oberflächengruppen eingeführt. Eine hohe Anzahl von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen kann durch die Oxidation mit NO_2 oder Ozon erreicht werden. Im Verfahren mit NO_2 wird ein Gemisch aus NO_2/O_2 bei 200 bis 300 °C eingesetzt. Ozon hingegen reagiert schon bei Zimmertemperatur mit Carbon Black. Für die Produktion von Ozon wird trockene Luft eingesetzt. Nach dem Reaktor wird das überschüssige Ozon an Mischoxiden zu Sauerstoff umgesetzt [Kue 1993]. Aus industrieller Sicht besteht zwecks Umsatz- und Selektivitäts-Optimierung großes Interesse an der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der oxidativen Modifizierung von Carbon Black mittels Ozon. Dazu sind die Analyse der gasförmigen Produkte sowie die In-situ-Untersuchungen der Oberflächengruppen auf Carbon Black notwendig.

1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Dissertation sollten die während der Reaktion von Ozon mit Carbon Black gebildeten gasförmigen Produkte sowie Oberflächengruppen untersucht werden. Bei der Reaktion desorbieren gasförmige Produkte wie z. B. Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid. Aus der Desorptionskinetik in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, des Ozonvolumenanteils sowie der Einwaage an Carbon Black ergeben sich wichtige Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus. Deshalb sollte eine Apparatur zur Untersuchung der während der Ozonolyse von Carbon Black freigesetzten Desorbate aufgebaut werden. In dieser sollten Experimenten zur kinetischen Untersuchung der Gasphase der Ozonolyse durchgeführt werden.

Für die Analyse der Oberflächengruppen werden verschiedene chemische und physikalische Methoden in der Literatur beschrieben [Don 1993]. Zu den chemischen Methoden werden die Säure/Base-Titration, die Derivatisierung und die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) gezählt. Der Vorteil dieser Methoden ist die einfache Durchführung. Die genannten Methoden sind jedoch für In-situ-Experimente ungeeignet. Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Diffuse-Reflexion-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) sind physikalische Methoden zur Bestimmung der Oberflächengruppen auf Carbon Black. Für In-situ-Untersuchungen sind aber erhebliche Umbauten an einer XPS-Apparatur notwendig [Kno 2004], wohingegen DRIFTS-Apparaturen für die In-situ-Untersuchung direkt geeignet sind. Eine weitere Aufgabenstellung dieser Arbeit war der Umbau einer vorhandenen DRIFTS-Apparatur für die In-situ-Untersuchung der oxidativen Modifizierung von Carbon Black mit Ozon.

Das Ziel dieser Promotionsarbeit war es, anhand der experimentellen Daten einen Modellvorschlag für die Reaktion von Ozon mit Carbon Black zu erarbeiten, mit dem eine Umsatz- und Selektivitätsoptimierung durchgeführt werden kann.

1.3 Versuchsstrategie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktion von Ozon und Carbon Black mit verschiedenen Analysenmethoden in-situ untersucht, die in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden. Während der Reaktion bricht das Ozon entweder durch die Schüttung, zersetzt sich zu molekularem Sauerstoff oder reagiert mit Carbon Black (Abb. 1-1).

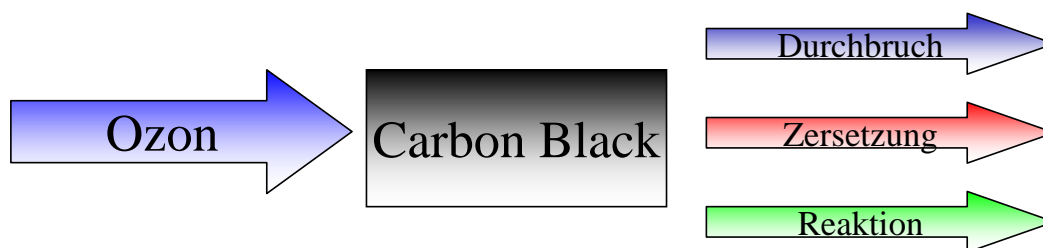


Abb. 1-1: Ozonbilanz vor und nach der Reaktion mit Carbon Black.

Durch die Reaktion mit Carbon Black entstehen Oberflächengruppen, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Das durchgebrochene Ozon sowie das Kohlenmonoxid und Kohlendioxid wurden mittels Evolved Gas Analysis (EGA) quantitativ analysiert. Die Bildung der Oberflächengruppen wurde in-situ mittels Diffuser-Reflexion-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) verfolgt. Um diese Methode erfolgreich einzusetzen, mussten jedoch zuerst Vorarbeiten durchgeführt werden, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

Untersuchung der chemischen Natur der Oberflächengruppen

Die verwendeten Methoden und die hieraus gewonnen Informationen über die chemische Natur der Oberflächengruppen sind in Abb. 1-2 schematisch dargestellt. Mittels temperaturprogrammierter Desorption (TPD) werden die Desorptionstemperatur sowie die gasförmigen Desorptionsgase der Oberflächengruppen analysiert (Kapitel 4.1). Die Oberflächengruppen können auch aufgrund ihrer charakteristischen Absorption mittels DRIFT-Spektroskopie qualitativ erfasst werden (Kapitel 4.2.1 und 4.2.2). Durch die Kombination beider Methoden gelang die Quantifizierung der Oberflächengruppen mittels DRIFTS (Kapitel 4.2.3 und 4.2.4).

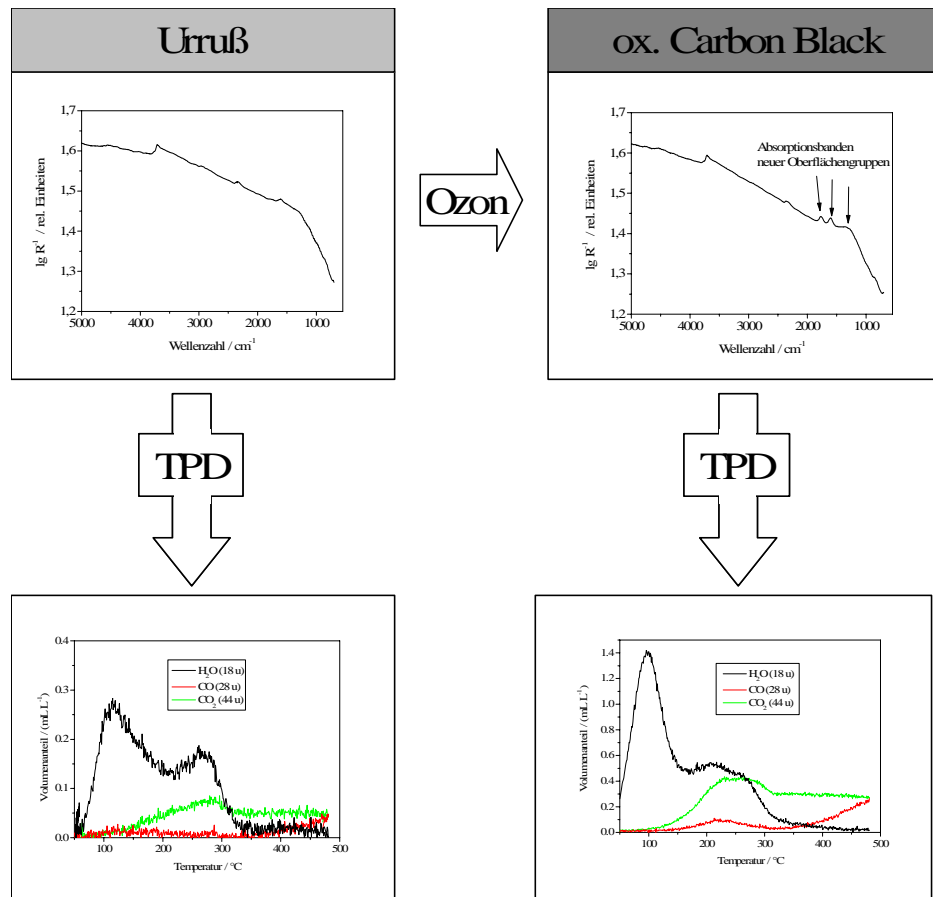


Abb. 1-2: Kombination aus DRIFT-Spektroskopie und TPD zur Untersuchung der chemischen Natur der Oberflächengruppen (nähere Erläuterungen s. Text).

Links oben ist das DRIFT-Spektrum eines nicht oxidierten Gasrußes 1 dargestellt. Dieser besitzt, bedingt durch die Herstellung, Oberflächengruppen, die während einer TPD desorbieren (Thermogramm links unten). Durch die Oxidation mit Ozon werden neue Oberflächengruppen auf dem Gasruß 1 eingeführt, die im DRIFT-Spektrum charakteristische Absorptionsbanden besitzen (rechts oben). Während der TPD werden die Oberflächengruppen des oxidierten Gasrußes zerstört (Thermogramm rechts unten) und als H_2O , CO bzw. CO_2 analysiert.

Kinetische Untersuchungen

Die Reaktion von Ozon und Carbon Black wurde in einem Fließbett sowie in der DRIFTS-Meßzelle durchgeführt. Mittels DRIFT-Spektroskopie konnte die Bildung der Oberflächengruppen in-situ verfolgt werden (Kapitel 4.2.5). Am Ausgang des Fließbetts war eine IR-Gasmeßzelle angeschlossen, in der die IR-aktiven gasförmigen Produkte (Ozon, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid) der Reaktion analysiert wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden in Kapitel 4.3 diskutiert.

2 Literaturübersicht

In diesem Kapitel wird ein Überblick über Carbon Black, dessen Herstellung und Verwendung sowie die Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften durch eine oxidative Nachbehandlung gegeben.

2.1 Carbon Black

Mit dem international gebräuchlichen Begriff Carbon Black werden Industrieprodukte bezeichnet, die durch die gezielte Pyrolyse kohlenstoffhaltiger Materialien entstehen. Im Gegensatz zu den als Nebenprodukten einer unvollständigen Verbrennungen von Kohlenwasserstoffen entstehenden Rußen („soot“), ist Carbon Black ein Wertprodukt.

2.1.1 Verwendung

Die Anwendungsgebiete von Carbon Black sind vielfältig und reichen von der Verwendung als Füllverstärker in der Reifenindustrie bis zum Einsatz als Zusatzstoff für technische Gummiartikel und Pigmente (Abb. 2-1):

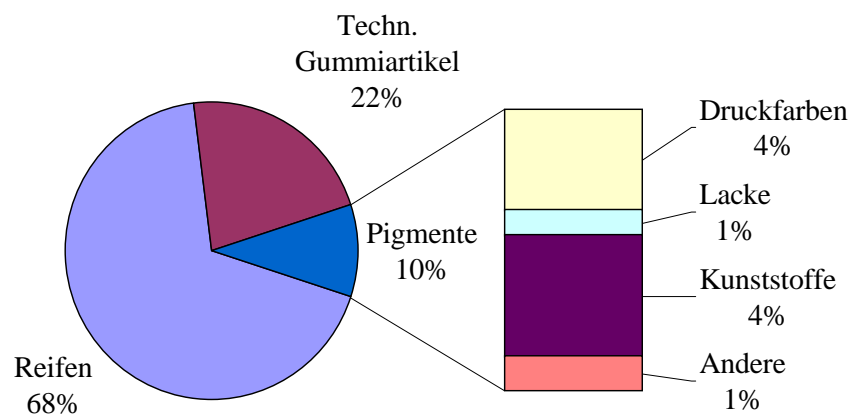


Abb. 2-1: Anwendungsgebiete von Carbon Black (Weltjahresproduktion 7 Mio t a⁻¹).

Die verschiedenen Herstellungsprozesse erlauben die Produktion von Carbon Black mit unterschiedlichen anwendungstechnischen Eigenschaften. Eine gezielte Modifizierung

dieser Industrieruße führt zu einer Verbesserungen der einzelnen Materialeigenschaften. Eine dieser Modifizierungsstrategien ist die in dieser Arbeit untersuchte Oxidation mit Ozon. Hiermit können Oberflächengruppen wie z. B. Carboxyle, Chinone oder Phenole gezielt eingeführt und damit die Oberflächenaktivität eingestellt werden.

2.1.2 Herstellung

Flamm-, Furnace- und Gasruße sind die drei technisch wichtigsten Carbon Black Klassen. Von diesen dominiert das Furnaceruß-Verfahren, mit dem 98 % der 7 Mio t Weltjahresproduktion realisiert werden [Col 2003]. Furnacruße werden hauptsächlich als Gummiruße für die Verstärkung von Kautschuk eingesetzt. Gasruße, die sich durch eine hohe Farbtiefe auszeichnen, werden im Lacksektor verwendet. Flammruße werden unter anderem als UV-Stabilisatoren in Kunststoffen eingesetzt. Im Folgenden werden die drei Herstellverfahren von Carbon Black beschrieben.

2.1.2.1 Furnaceruß-Verfahren

Kernstück des Furnaceruß-Verfahrens ist ein feuerfest ausgekleideter Rußofen, der dem Herstellprozess seinen Namen gab (furnace = Ofen, Abb. 2-2). In der Brennzone des Ofens wird ein Gemisch aus Prozessgas und Luft verbrannt. Hierdurch entstehen Temperaturen von 1200 – 1900 °C bei denen der Rußrohstoff (aromatische Öle) pyrolysiert. Das Reaktionsgemisch wird dann mit Wasser auf 500 - 800 °C gequenchet. Das „Restgas“ des Prozesses besteht aus 24 - 35 % (L L^{-1}) Wasserdampf, 40 - 50 % (L L^{-1}) Stickstoff und 3 - 5 % (L L^{-1}) Kohlendioxid. Je nach gewählten Reaktionsbedingungen werden an brennbaren Gasen 10 % Kohlenmonoxid und 5 % Wasserstoff erzeugt. Das Gas hat einen Heizwert von 1670 - 2100 kJ m^{-3} und wird zur Nachverbrennung genutzt. Das so hergestellte Produkt wird in einem dem Rußofen nachgeschalteten Mehrkammer-Schlauchfilter bei 200 °C abgeschieden.

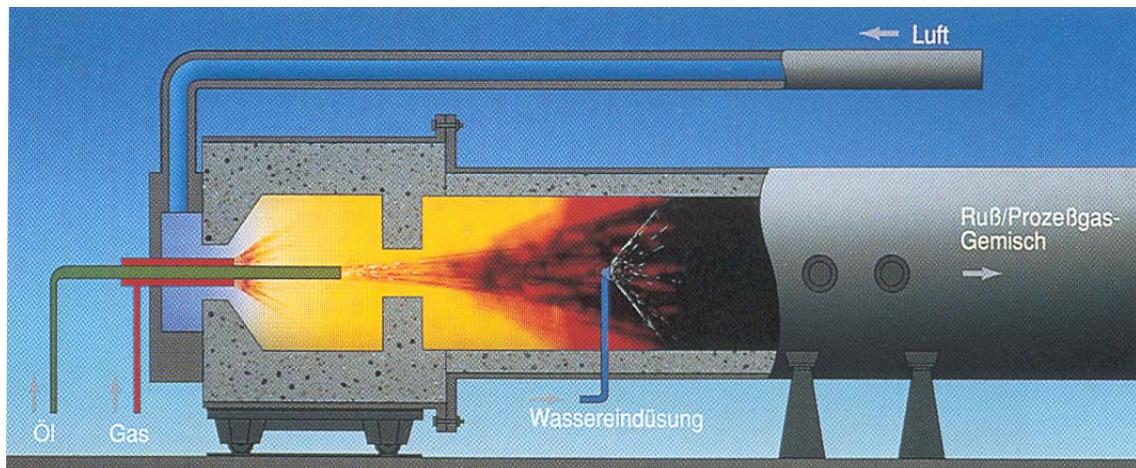


Abb. 2-2: Furnaceruß-Reaktor [Deg 1].

Der Vorteil des Furnaceruß-Verfahrens ist die Flexibilität bei der Einstellung der Carbon Black-Qualitätsmerkmale. Das Verhältnis Brenngas/Luft/Rußrohstoff ist der wichtigste Qualitätsparameter. Beispielsweise bewirkt ein auf das Brenngas bezogener überstöchiometrischer Luftzusatz in der Brennzone eine höhere Temperatur durch zusätzliche Verbrennung des Rußrohstoffes und eine niedrigere Rußausbeute. Das so produzierte Carbon Black kann unter anderem als Gummiruß eingesetzt werden. Je nach den Herstellungsbedingungen unterscheidet man diese zwischen Halbaktiv- und Aktivruße. Erstere haben einen Primärteilchendurchmesser von 40 – 60 nm, eine spezifische Oberfläche von 20 – 64 m² g⁻¹ und werden für den Reifenunterbau verwendet. Aktivruße besitzen eine hohe spezifische Oberfläche von 65 - 150 m² g⁻¹ und einen geringen Primärteilchendurchmesser (18 - 28 nm). Sie werden z. B. als Laufflächenruße in der Reifenindustrie verwendet. Die Betriebsbedingungen der Furnaceruß-Reaktoren für die Herstellung der unterschiedlichen Gummirüße sind in Tab. 2-1 aufgeführt.

Tab. 2-1: Betriebsbedingungen für Furnaceruß-Reaktoren (Nennkapazität = 14000 t a⁻¹).

	Halbaktivruße	Aktivruße
Erdgas / m ³ h ⁻¹	500	350
Luft / m ³ h ⁻¹	8500	7000
Öl / kg h ⁻¹	3000	2500

Weitere Parameter für die Einstellung der Rußqualität sind die Art der Ölzerstäubung, Verbrennungsluftanteile, Temperatur und Quenchposition.

2.1.2.2 Flammruß-Verfahren

Das halbkontinuierliche Flammruß-Verfahren gehört zu den ältesten Verfahren (Abb. 2-3). Der Rußrohstoff wird in einer gusseisernen Wanne unterstöchiometrisch verbrannt. Die rußhaltigen Abgase werden über eine feuerfeste Abzugshaube zur Rußabscheidung durch einen Filter geleitet. Alle 24 - 72 h müssen die koksartigen Rückstände aus der Schale entfernt werden. Auf diese Weise werden „Schwerruße“ mit einer spezifischen Oberfläche von $20 - 40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, deren Qualitätsmerkmale durch Variation des Spaltes zwischen Schale und Abzugshaube verändert werden können, erhalten.

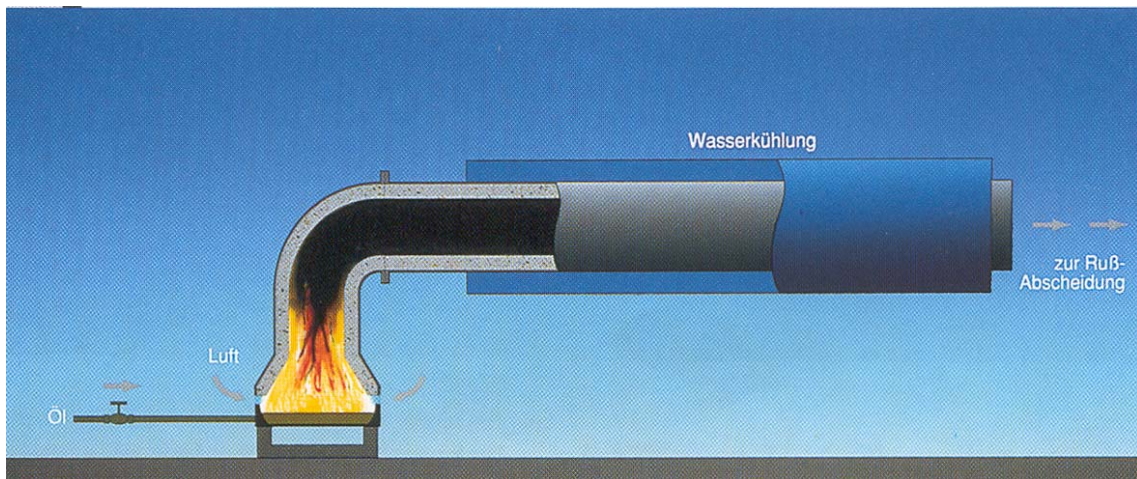


Abb. 2-3: Flammruß-Reaktor [Deg 1].

2.1.2.3 Degussa-Gasruß-Verfahren

Beim Degussa-Gasruß-Verfahren wird ein brennbares Trägergas mit Öldämpfen gesättigt und anschließend verbrannt (Abb. 2-4). Dies geschieht in zum Teil 5 m langen Brennröhren, die mit 30 - 50 Brennerhauben bestückt sind. Der so entstandene Ruß wird teilweise an der Außenwand wassergekühlter Trommeln niedergeschlagen; der Rest wird durch Filter aus dem Trägergas entfernt. Die Luft hat bei diesem Prozess vom Gehäuseboden her freien Zutritt. Durch Reaktion des Rußes mit dem Überschusssauerstoff bei hohen Temperaturen werden saure Oberflächenoxide gebildet. Deshalb besitzt ein Gasruß einen deutlich niedrigeren pH-Wert als Flamm- oder Furnacruße.

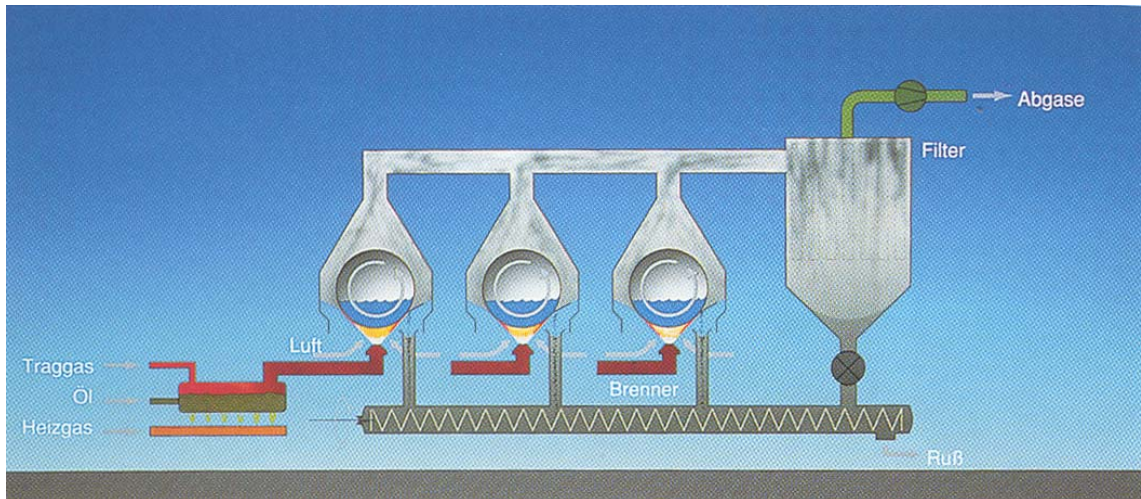






Abb. 2-4: Degussa-Gasruß-Reaktor [Deg 1].

2.1.3 Chemischer Aufbau und anwendungstechnische Eigenschaften von Carbon Black

Wichtige Größen, die das Produkt charakterisieren, sind die spezifische Oberfläche (Durchmesser der Primärteilchen), der Aggregationsgrad der Primärteilchen und die chemische Zusammensetzung. Deren Einfluss auf einige ausgesuchte anwendungstechnische Eigenschaften ist in Tab. 2-2 aufgelistet. Die chemische Zusammensetzung ist eine Größe, die zusätzlich, neben der herstellungsbedingten Festlegung, durch eine Nachbehandlung (Oxidation) verändert werden kann.

Tab. 2-2: Korrelation von anwendungstechnischen Eigenschaften mit der Aggregation und der Größe der Primärteilchen sowie der chemischen Zusammensetzung (nähere Erläuterungen s. Text).

 Aggregation 		
dunkler	Farbtiefe	heller
geringer	Bindemittelbedarf	höher
schwieriger	Dispergierbarkeit	leichter

 Primärteilchengröße 		
heller	Farbtiefe	dunkler
geringer	Bindemittelbedarf	höher
leichter	Dispergierbarkeit	schwieriger

Chemische Zusammensetzung		
„roh“	Oberflächenoxide	oxidiert
heller	Farbtiefe	dunkler
höher	Bindemittelbedarf	geringer
schwieriger	Dispergierbarkeit	leichter

Diese drei wichtigen Größen werden im Folgenden näher beschrieben.

1. Rußstruktur

Beim Furnaceruß-Verfahren kann über die geeignete Wahl der Prozessparameter der Aggregationsgrad der Primärteilchen eingestellt werden. Man unterscheidet zwischen hochstrukturiertem Carbon Black (Tab. 2-2 rechte Skizze) mit starker Aggregation der Primärteilchen und großen Hohlräumen sowie niedrigstrukturiertem (Tab. 2-2 linke Skizze) Carbon Black mit wenig aggregierten Primärteilchen. Letzteres besitzt eine dichtere Packung, woraus z. B. eine höhere Farbstärke des Rußteilchens resultiert.

2. Oberfläche und Mikrostruktur

Ein Rußteilchen besteht aus 100 bis 400 Primärteilchen (Abb. 2-5).

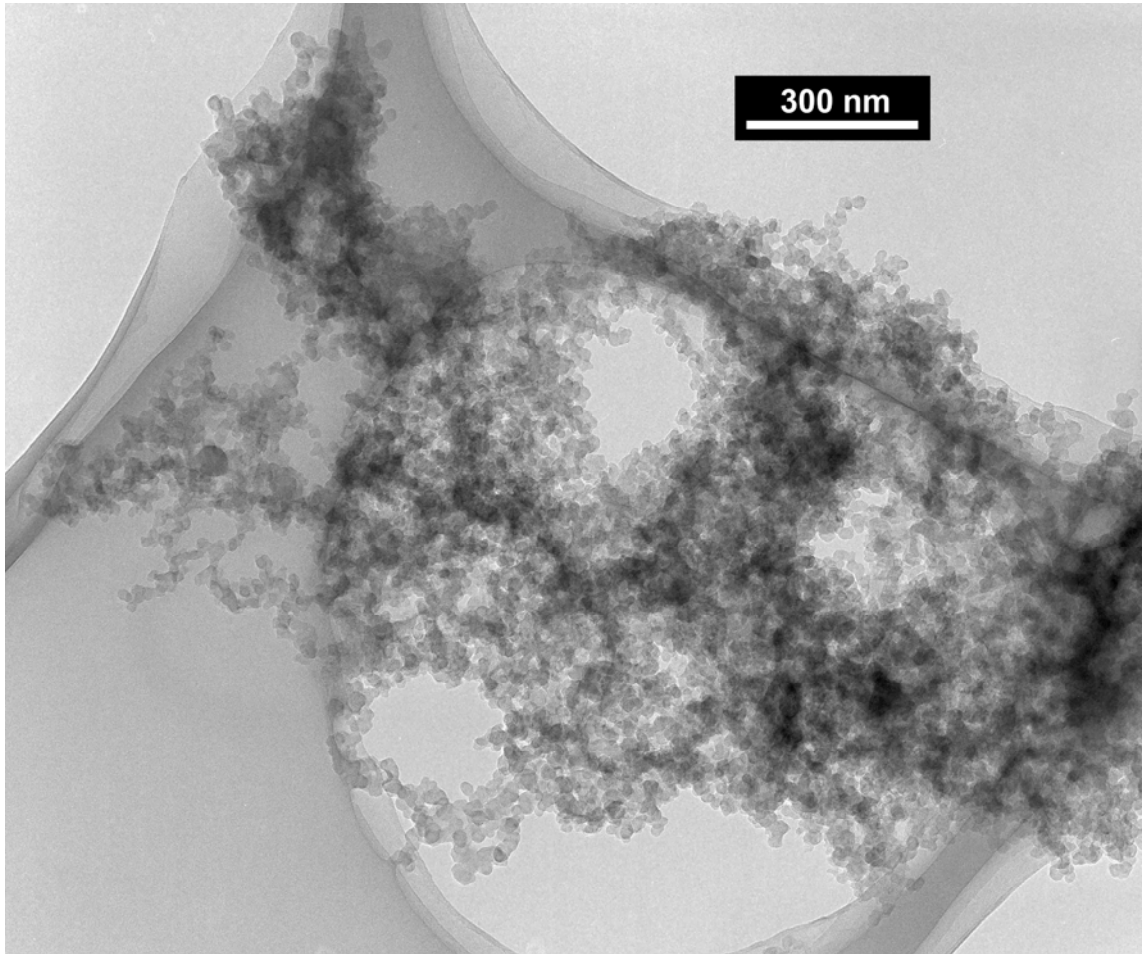


Abb. 2-5: TEM-Aufnahme eines Rußteilchen (Gasruß). Die Primärteilchen dieses Gasrußes besitzen einen Durchmesser von etwa 20 nm.

Die Primärteilchen setzen sich wiederum aus etwa einer halben Million Kohlenstoffatome zusammen, deren Durchmesser 10 bis 500 nm beträgt. Ihre Mikrostruktur besteht aus graphitähnlichen Basalstruktureinheiten, die konzentrisch angeordnet sind (Abb. 2-6).

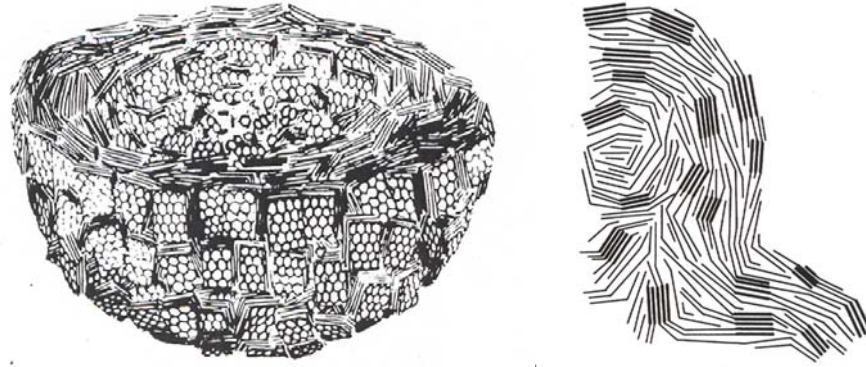


Abb. 2-6: Aufbau eines Primärteilchen durch konzentrische Anordnung von Basalstruktureinheiten [Kob 1971].

Die Basalstruktureinheiten bestehen aus 3 – 4 Kohlenstoffschichten, die parallel aber gegenseitig versetzt und axial verdreht sind (Abb. 2-7). Insgesamt enthalten Basalstruktureinheiten bis zu 300 Kohlenstoffsechsringe.

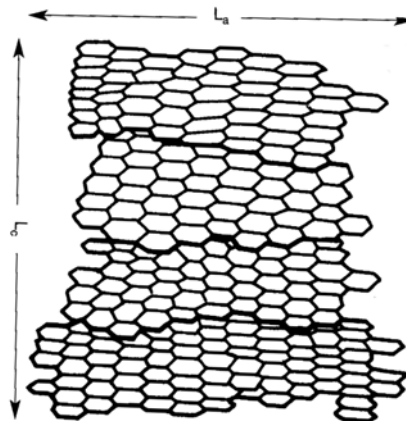


Abb. 2-7: Aufbau der Basalstruktureinheit aus vier graphitähnlichen Kohlenstoffschichten. Typische Werte für L_a sind 2,3 bis 2,8 nm und für L_c 1,6 bis 2,1 nm [Kob 1971].

Rußteilchen sind Agglomerate von Primärteilchen. Die Oberfläche von Carbon Black hängt demnach vom Durchmesser der Primärteilchen ab. Große spezifische Oberflächen von $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ besitzen z. B. Gasruße mit Primärteilchendurchmessern von 20 nm. Die spezifische Oberfläche von Flammrußen beträgt hingegen nur etwa $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Diese bestehen aus Primärteilchen mit breiten Verteilungskurven um das Peakzentrum von

90 nm. Die Verteilungskurven der Primärteilchendurchmesser in Abhängigkeit vom Herstellungsprozess ist in Abb. 2-8 dargestellt.

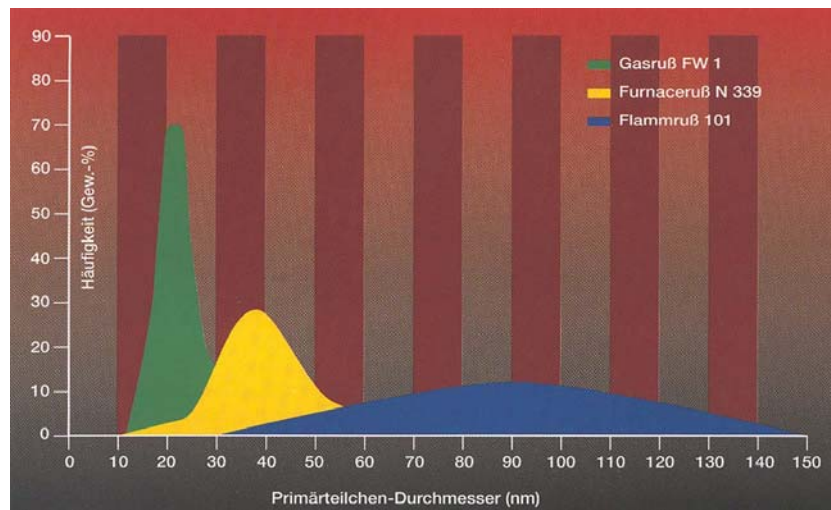


Abb. 2-8: Häufigkeitsverteilung des Primärteilchendurchmessers von Carbon Black [Deg 1].

3. Chemische Zusammensetzung und Oberflächengruppen

Carbon Black besteht typischerweise aus 90 - 99 % (g g^{-1}) Kohlenstoff. Die beiden anderen Komponenten sind Sauerstoff und Wasserstoff. Der Massenanteil an Sauerstoff variiert zwischen 3 - 8 % (g g^{-1}), der von Wasserstoff ist meistens < 1 % (g g^{-1}). Kleinere Mengen an Schwefel ($< 0,6$ % (g g^{-1})) stammen aus dem Rußrohstoff. Der hohe Sauerstoffgehalt der Gasruße kann damit erklärt werden, dass diese bei der Herstellung bei einer Temperatur von 400°C Sauerstoff ausgesetzt sind. Das ist das Temperaturoptimum für die Bildung von Sauerstoffoberflächengruppen. Die chemischen Zusammensetzungen verschiedener Carbon Black Klassen sind in Tab. 2-3 zusammengefasst.

Tab. 2-3: Elementare Zusammensetzung der Industrieruße in Massenprozent. Die Abkürzung „ox.“ weist auf eine oxidative Nachbehandlung hin [Deg 2].

Element	Furnaceruße	ox. Furnaceruße	Gasruße	ox. Gasruße	Flammruße
Kohlenstoff	97 - 99	96 - 98	94 - 97	80 - 90	98 - 98,5
Wasserstoff	0,3 - 0,6	0,4 - 0,6	0,5 - 1,5	0,5 - 1,5	0,3 - 0,5
Sauerstoff	0,4 - 1,0	1,0 - 2,0	2,0 - 4,0	9 - 16	0,3 - 0,5
Stickstoff	0,2 - 0,3	0,2 - 0,3	0,1 - 0,2	0,5 - 1,0	0,4 - 0,6
Schwefel	0,1 - 1,0	0,1 - 1,0	0,3 - 0,6	0,3 - 0,6	0,3 - 0,6

Für die chemische Struktur der Sauerstoffoberflächengruppen machen Donnet [Don 1982, Don 1992], Lin [Lin 2002], Boehm [Boe 2002], Figueiredo [Fig 1999] und Fanning [Fan 1993] folgenden Vorschlag (Abb. 2-9).

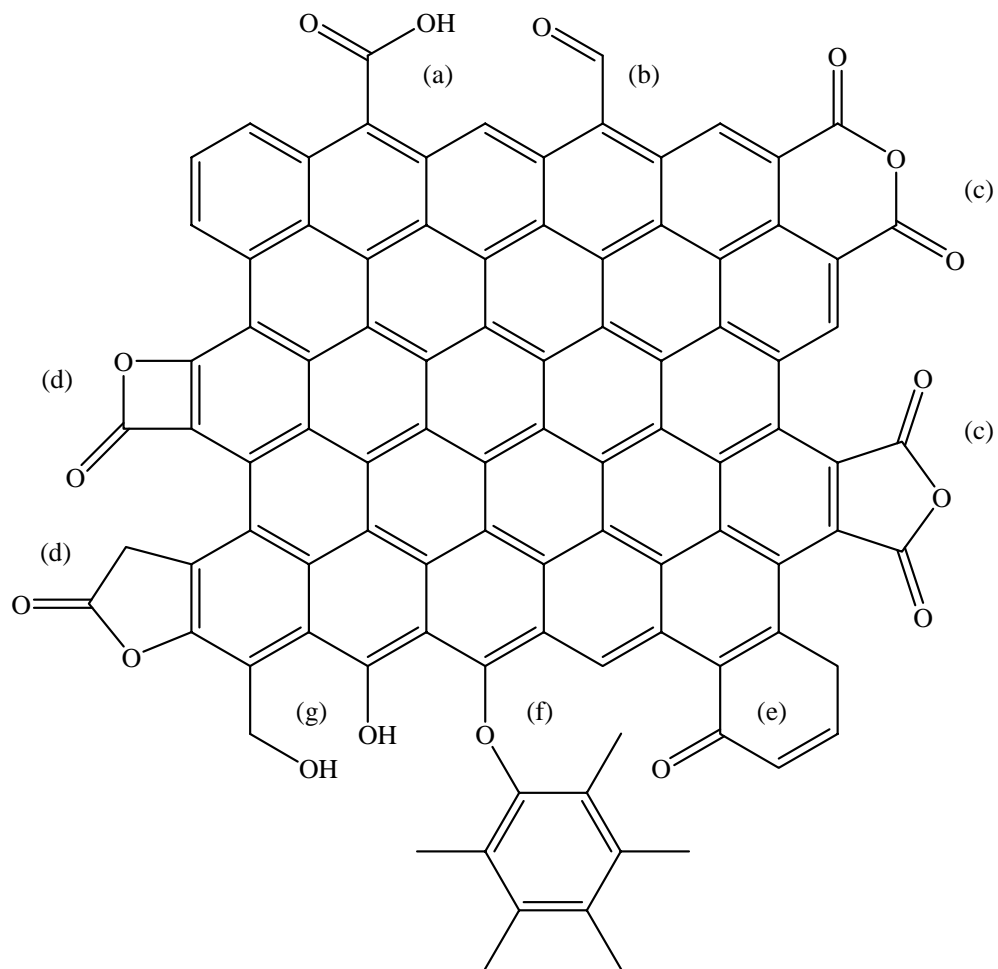


Abb. 2-9: Oberflächengruppen auf Carbon Black: a) Carbonsäuren, b) Carbonyle, c) Anhydride, d) Lactone, e) Chinone, f) Ether und g) Phenole / Alkohole.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Oxidation von Carbon Black mit Ozon vorgestellt. Die Quantifizierung der verschiedenen Oberflächengruppen auf Carbon Black war deshalb eine wichtige Aufgabenstellung. Aus diesem Grund folgt an dieser Stelle eine Diskussion über den qualitativen und quantitativen Nachweis der Oberflächengruppen. Wichtige Größen zur Unterscheidung der einzelnen Oberflächenoxide sind deren Zersetzungstemperatur und deren gasförmige Zersetzungsprodukte sowie der pH-Wert der wässrigen Suspension von Carbon Black. Diese sind in Tab. 2-4 zusammengefasst [Deg 1, Deg 2, Fig 1999].

Tab. 2-4: Wichtige Größen von Oberflächengruppen auf Carbon Black (s. a. Tab. 9-1).

Oberflächen- gruppe	Acidität bzw. Basizität in wässriger Suspension	Gasförmiges Zersetzungsprodukt	Zersetzungs- temperatur / °C
Carbonsäure	stark sauer	CO ₂	200 - 250
Lacton	schwach sauer	CO ₂	350 - 400
Phenol	sauer	CO	600 - 700
Anhydrid	stark sauer	CO / CO ₂	600 - 650
Ester	neutral	CO	700
Carbonyl	schwach sauer	CO	700 – 900
Chinon	schwach sauer	CO	700 - 1000
Pyron	basisch	CO	> 900

Erfolge in der Strukturaufklärung von Oberflächengruppen wurden mit temperaturprogrammierten Desorptionen (TPD), Neutralisationstitrations, spezifischen Derivatisierungen, Infrarot-Spektroskopie sowie XPS erzielt (Tab. 2-5). Puri und Bansal [Pur 1964] untersuchten Furnace-, Channel- sowie Gasruße mittels TPD bis zu einer Temperatur von 1200 °C und charakterisierten die Oberflächengruppen anhand ihrer Zersetzungsprodukte (CO₂, CO, H₂ und H₂O) und der Zersetzungstemperatur. Aufgrund von Neutralisationsreaktionen mit NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH und C₂H₅ONa unterschied Boehm [Boe 1964, Boe 1994, Boe 2002] verschieden stark saure Oberflächengruppen. Durch Kombination von EGA und Titration konnte Barton [Bar 1975, Bar 1978] z. B. zwei verschieden saure Lactongruppen identifizieren. Eine weitere chemische Methode

zur Analyse der Oberflächengruppen auf Carbon Black ist deren Derivatisierung, die z. B. von Boehm [Boe 1966] benutzt wurden.

Tab. 2-5: Chemische und physikalische Methoden zur Bestimmung von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen auf Carbon Black.

Chemische Methoden	Physikalische Methoden
Neutralisation	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
Derivatisierungen	Infrarotspektroskopie
temperaturprogrammierte Desorption (TPD)	

Der Vorteil der chemischen Methoden ist ihre einfache Anwendbarkeit. In der Industrie hat sich als Maß für die Anzahl von Oberflächengruppen auf Carbon Black die Angabe der sogenannten „flüchtigen Bestandteile bei 950 °C“ etabliert. Bei der Bestimmung der flüchtigen Anteile bis 950 °C wird vorgetrocknetes Carbon Black für 7 min bei 950 °C in einem Muffelofen erhitzt. Die Massenabnahme der Probe ist ein Maß für die Anzahl der Oberflächengruppen [Deg 3]. Allerdings kann bei dieser Methode nicht die chemische Natur der desorbierten Oberflächengruppe untersucht werden.

Mit der IR-Spektroskopie und XPS stehen zwei spektroskopische Messmethoden für die In-situ-Untersuchung der Oberflächengruppen auf Carbon Black zur Verfügung. Als Infrarot-Methoden wurden Transmissions-IR-Spektroskopie, Photoakustik-Spektroskopie (PAS), Abgeschwächte-Total-Reflexion-Infra-Rot-Spektroskopie (attenuated total reflectance, ATR-IRS) und DRIFTS erfolgreich angewandt [Don 1982]. Eine große Anzahl an Veröffentlichungen beinhaltet Ergebnisse aus Transmissions-IR-Spektroskopie: z. B. untersuchte Hallum [Hal 1958] als Erster eine hoch oxidierte Carbon Black Probe mittels Nujol-Verreibung. Er fand eine Absorptionsbande bei 1600 cm^{-1} , die er der C=C-Schwingung des konjugierten Systems bzw. konjugierten Carbonyl-Gruppen zuordnete. Studebaker [Stu 1972] identifizierte derivatisierte Lactone, Chinone, Ether und Phenole mittels IR-Spektroskopie. DRIFT-Spektroskopie für die Untersuchung von Oberflächengruppen auf Carbon Black wurde von Fanning, Figueiredo bzw. Yates [Fan 1993, Fig 1999, Yat 2001] angewandt.

Neben der IR-Technik liefert die XPS gute Ergebnisse bei der Identifizierung von Oberflächengruppen. Für die Identifizierung neu generierter Oberflächengruppen

nutzten Ishitani und Takahagi [Ish 1981, Tak 1984] die XPS-Differenzspektren eines schwach und eines hoch oxidierten Carbon-Materials. Die spektroskopischen Methoden zur Identifizierung von Oberflächengruppen auf Carbon Black besitzen gegenüber den chemischen Methoden den Vorteil, dass sie in-situ die Bildung von Oberflächengruppen verfolgen können. Allerdings erfordert die Bandenaufklärung der Spektren eine zusätzliche Analysenmethode. In dieser Arbeit wurde die Kombination von TPD mit DRIFTS zur qualitativen und quantitativen Untersuchung der Absorptionsbanden der DRIFT-Spektren genutzt.

2.2 Ozon

Die in dieser Arbeit untersuchte oxidative Modifizierung von Carbon Black wurde mit Ozon als Oxidationsmittel durchgeführt. Aus diesem Grund wird im Folgenden ein Überblick über Ozon gegeben.

Ozon wurde 1840 von Schönbein entdeckt [Sch 1840]. Die Strukturformel für Ozon aus drei Sauerstoffatomen schlug 1866 erstmals Soret [Sor 1866] vor. Die erste Synthese mit hoher Konzentration an Ozon gelang Siemens im Jahre 1857, indem er O_2 einer elektrischen Entladung aussetzte [Sie 1857].

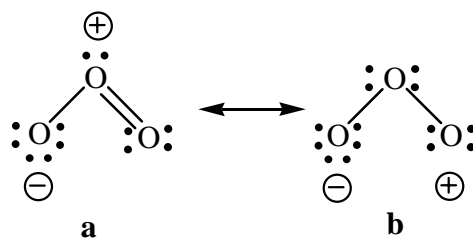


Abb. 2-10: Resonanzstrukturen des Ozons [Tra 1953].

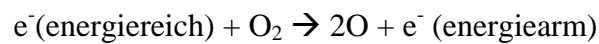
Nach einer Studie von Trambarulo [Tra 1953] besitzt Ozon die Resonanzstrukturen a) und b) in Abb. 2-10. Der Winkel zwischen O-O-O beträgt nach Untersuchungen mittels Mikrowellenspektroskopie $116,5^\circ$ bzw. anhand von Elektronenbeugungsuntersuchungen 127° [Kir 2005]. Der O-O Abstand beträgt 126 pm [Kir 2005]. Ozon ist unter Normalbedingung ein blaues Gas, das thermisch instabil ist und eine hohe Oxidationskraft besitzt. Einige ausgewählte Oxidationspotenziale starker Oxidationsmittel sind in Tab. 2-6 aufgezeigt.

Tab. 2-6: Oxidationspotenziale einiger Oxidantien.

Substanz	Oxidationspotenzial / eV
Fluor	3,06
Hydroxyl-Radikal	2,80
Sauerstoff in stati nascendi	2,42
Ozon	2,07
Wasserstoffperoxid	1,77
Peroxid-Radikal	1,70
Hypochlorige Säure	1,49
Chlor	1,36

Ozonbildung

Ozon wird im großtechnischen Maßstab durch eine stille Corona-Entladung hergestellt. Im Labormaßstab kann es mit Bestrahlung vom UV-Licht gebildet werden. Der Mechanismus der Ozonbildung durch eine Corona-Entladung beginnt mit dem Übertrag eines energiereichen Elektrons (6-7 eV) auf das Sauerstoffmolekül:



In einem zweiten Schritt reagiert ein Sauerstoffatom mit einem Sauerstoffmolekül zu Ozon:



Die Ozonkonzentration kann über die angelegte Spannung an den Elektroden im Ozonisator variiert werden. Abb. 2-11 zeigt den Energieverbrauch pro kg Ozon in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration bei industriellen Ozonisatoren.

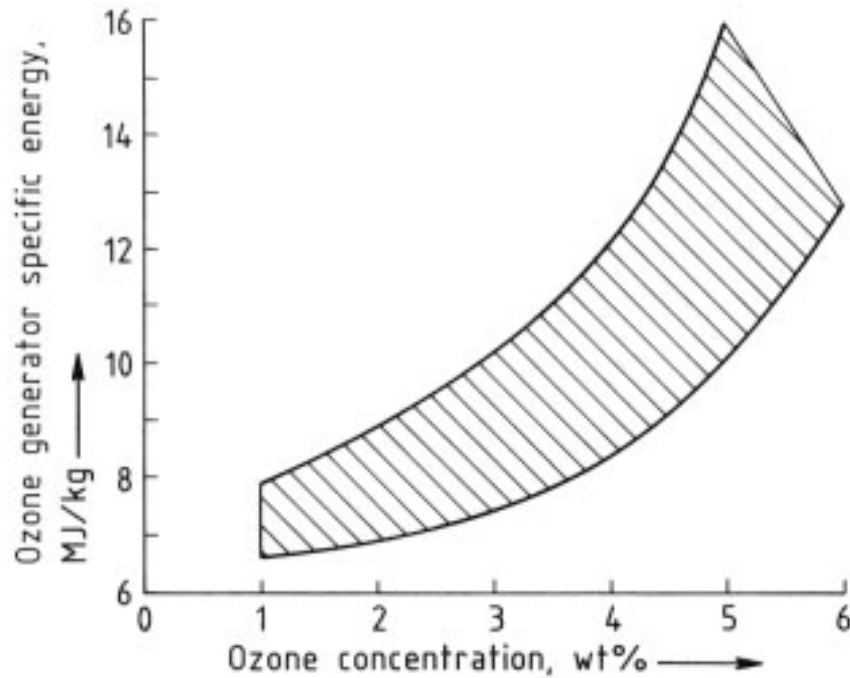
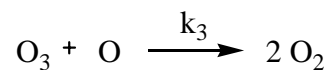
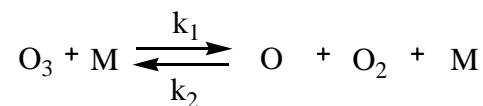


Abb. 2-11: Energieverbrauch für die Erzeugung von Ozon in Abhängigkeit von der produzierten Ozonkonzentration [Kir 2005].

Ozonersetzung in der Gasphase

Ozon zersetzt sich bei Zimmertemperatur ohne Einwirkung von UV-Strahlung nur langsam. Dafür formulierte Jahn folgenden Reaktionsmechanismus [Jah 1906]:



Die Reaktion wurde von Zaslowsky [Zas 1960] in einer Gasmischung aus O_3 , O_2 , N_2 , CO_2 und He untersucht. Hierbei steht M für die gewichtete Gaskonzentration.

$$[\text{M}] = [\text{O}_3] + 0,44 [\text{N}_2] + 1,06 [\text{CO}_2] + 0,34 [\text{He}]$$

Gl. 2-1

Das kinetische Modell der Ozonzersetzungsgeschwindigkeit lautet:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2 k_1 k_3 [\text{O}_3]^2}{k_2 [\text{O}_2] + \frac{k_3 [\text{O}_3]}{[\text{M}]}} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Die k-Werte werden berechnet mit [Oya 2000]:

$$k_1 = 4,6 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{12000}{T}\right) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. 2-3}$$

$$k_2 = 2,2 \cdot 10^8 \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{-2,8} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. 2-4}$$

$$k_3 = 4,8 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{2060}{T}\right) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. 2-5}$$

Für Normaldruck folgen aus Gl. 2-2 bei 25, 100 und 250 °C Halbwertszeiten des Ozonzerfalls von 160 h, 210 s und 0,03 s.

In der Natur wird Ozon in der Stratosphäre (15 bis 25 km Höhe) gebildet. In der dortigen Ozonschicht findet sowohl die Bildung von Ozon, als auch dessen Zersetzung statt (Abb. 2-12):

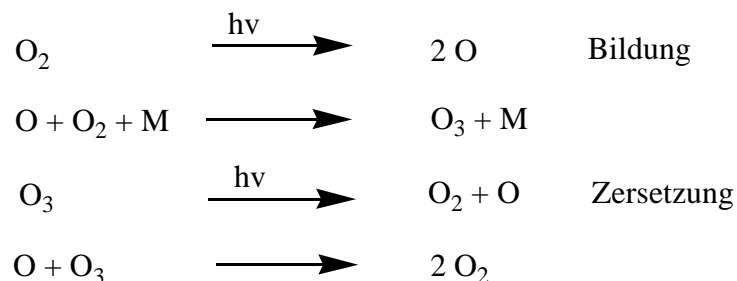


Abb. 2-12: Durch Sonnenlicht induzierte Bildung bzw. Zerfall von Ozon.

Für die Bildung wird Licht der Wellenlänge von 240 bis 300 nm benötigt. Durch Absorption von Photonen mit Wellenlängen von 200 bis 600 nm zerfällt O_3 zu einem

Sauerstoffmolekül und einem Sauerstoffatom. Das Sauerstoffatom wiederum reagiert mit Ozon zu zwei Sauerstoffmolekülen.

Toxizität

Auf Augen und Schleimhäute wirkt Ozon reizend. Die Hauptschäden werden in den Atemwegen verursacht. Hier können bei entsprechender Exposition (Abb. 2-13) Nasenbluten, Bronchitis oder Lungenödeme auftreten. Durch die Oxidation von ungesättigten Fettsäuren im Körper wirkt Ozon toxisch.

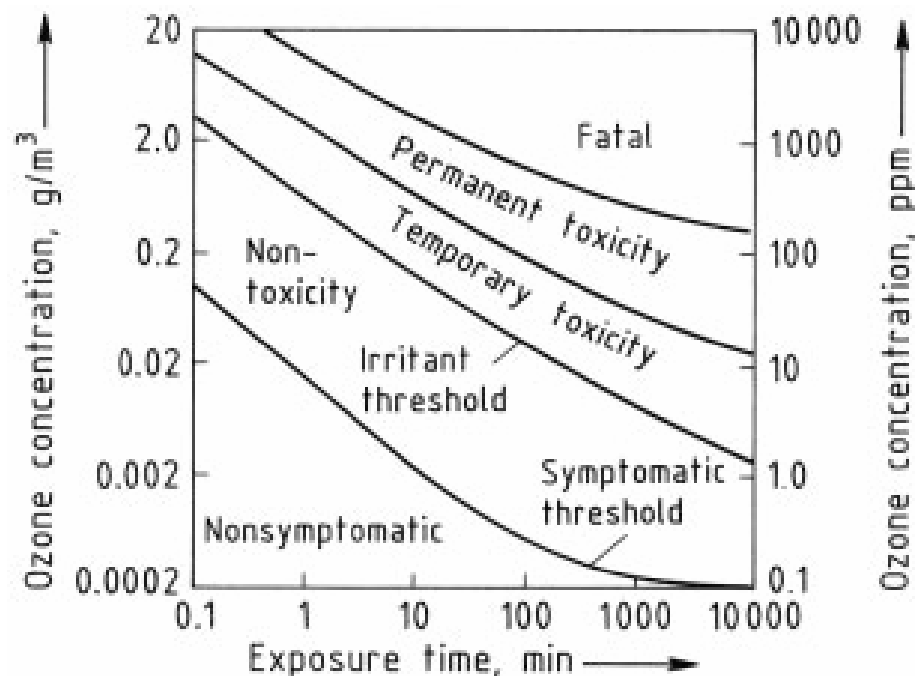


Abb. 2-13: Darstellung von gesundheitlichen Schäden durch Ozon in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration sowie der Expositionszeit [Kir 2005].

Arbeitssicherheit

Der charakteristisch stechende Geruch von Ozon ist schon in geringen Volumenanteilen von 0,01 – 0,015 ppm (L L^{-1}) wahrnehmbar. Der Arbeitsplatzgrenzwert beträgt 0,1 ppm (L L^{-1}) bzw. 0,2 mg m^{-3} . Zum Vergleich: der Alarmwert für die Ozonwarnung an sonnenreichen Sommertagen liegt bei 240 $\mu\text{g m}^{-3}$ [Ric 2002].

Ozonverwendung

Ozon wird industriell in zwei unterschiedlichen Bereichen eingesetzt. Einerseits dient es in der präparativen organischen Chemie zur selektiven Reaktion mit ungesättigten Verbindungen, andererseits wird es in der Wasser- und Abwasserbehandlung als wirksames Oxidationsmittel zum Abbau unerwünschter Substanzen und Mikroorganismen verwendet. Der letztgenannte Bereich ist heute das Haupteinsatzgebiet für Ozon.

2.2.1 Chemische Reaktionen mit Ozon

Reaktionen von Ozon mit Carbon Black sind in der Literatur beschrieben. Dennoch fehlen detaillierte Vorschläge für den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus. Yates beobachtete während der Reaktion eine Abnahme der -CH-Bindungen bei gleichzeitiger -COOH-Bildung (Abb. 2-14) [Yat 2001]. Er schlug in Anlehnung an die Veröffentlichungen von Crigee, Neeb und Horie folgenden Reaktionsmechanismus vor [Cri 1975, Nee 1998, Hor 1996]:

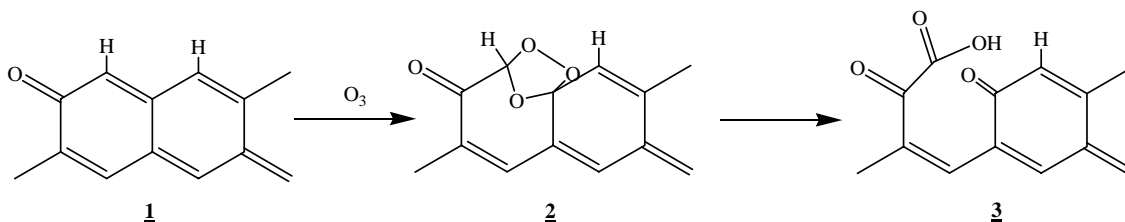


Abb. 2-14: Von Yates vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Reaktion von Ozon mit Carbon Black [Yat 2001].

Das Ozonmolekül reagiert an einer Doppelbindung des Carbon Blacks (1) zu einem Sekundärozonid (2). Durch Ringöffnung werden eine Carbonsäure- sowie eine Carbonylgruppe gebildet (3). Dieser stark vereinfachte Mechanismus erklärt jedoch nicht die Bildung des während der Reaktion freigesetzten Kohlenmonoxids und Kohlendioxids. Hierfür schlagen Fendel, Kamm und Stephen [Fen 1995, Kam 2000, Ste 1986] den in Abb. 2-15 gezeigten Reaktionspfad vor. Durch einen Stoß mit einem reaktiven Zentrum des Carbon Black Teilchens zerfällt das Ozon zu molekularem Sauerstoff und einem an der Oberfläche chemisorbierten Sauerstoffatom. Letzteres kann mit einem weiteren Sauerstoffatom zu einem Sauerstoffmolekül kombinieren oder mit

einem Kohlenstoffatom des Carbon Black Teilchens zu Kohlenmonoxid (bzw. Kohlendioxid) reagieren.

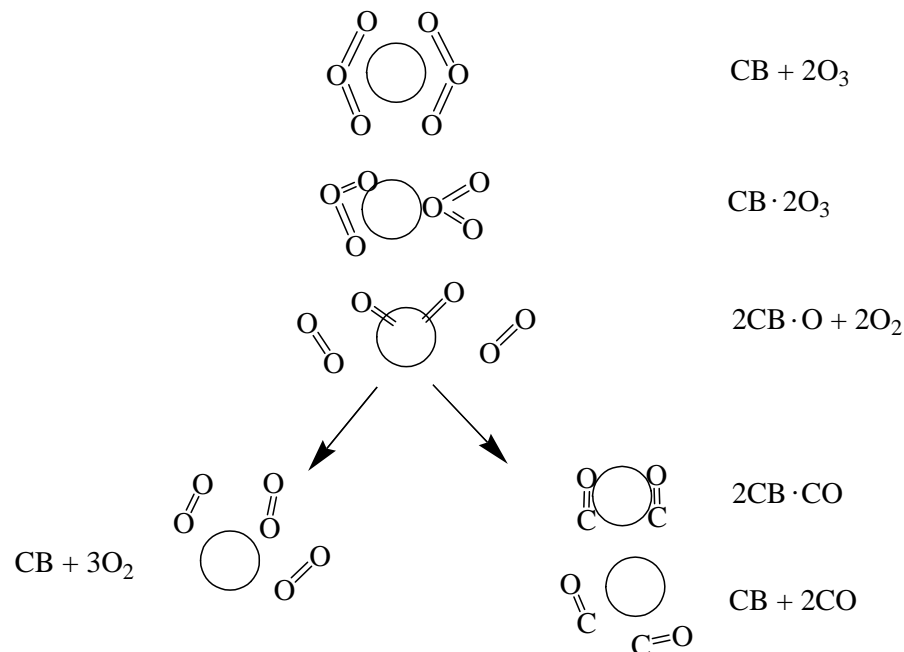


Abb. 2-15: Schematischer Mechanismus der Ozonolyse nach Fendel [Fen 1995] (s. Text).

Mit dem Reaktionsmechanismus nach Fendel kann wiederum nicht die Bildung von Oberflächengruppen auf Carbon Black während der Reaktion mit Ozon erklärt werden. Wie eingangs erwähnt, ist in der Literatur kein Vorschlag für einen Mechanismus bekannt, der die Bildung von Oberflächengruppen bei gleichzeitiger Freisetzung von Kohlendioxid sowie Kohlenmonoxid während der Reaktion von Ozon mit Carbon Black beschreibt. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit Reaktionsmechanismen der Ozonolyse von Alkenen in Lösung sowie in der Gasphase für die Deutung der Ergebnisse der eigenen Experimente herangezogen.

Eine wichtige Quelle für Informationen bezüglich des Reaktionsmechanismus von Ozon mit C-C-Doppelbindungen sind Veröffentlichungen über die 1,3-dipolare Addition von Ozon an Alkenen. Den ersten und bis heute anerkannten Reaktionsmechanismus für die Ozonolyse von Olefinen schlugen Rudolf Crigee und Gothilf Wenner 1949 im Rahmen ihrer Untersuchungen zum allgemeinen Spaltungsmechanismus von C-C-Bindungen vor [Cri 1949]. Bei ihrer Arbeit über die Ozonisierung des 9,10-Octalins entdecken sie ein

später nach Crigee benanntes Intermediat. Nach heutigem Wissen verläuft die Reaktion in der flüssigen Phase nach folgendem Reaktionsmechanismus (Abb. 2-16):

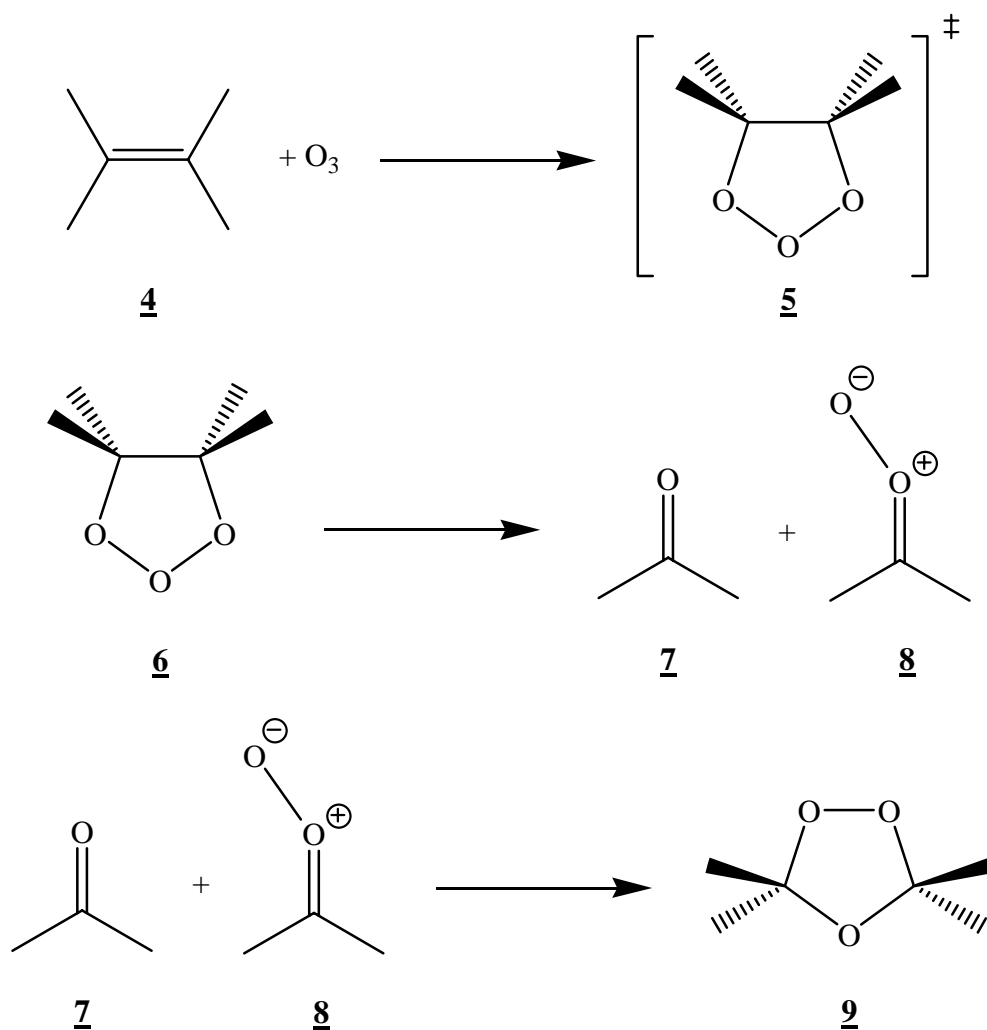


Abb. 2-16: Reaktionsmechanismus der 1,3-dipolaren Addition von Ozon an eine Kohlenstoff-Doppelbindung [Ben 1980, Cri 1975, God 1978, Kuc 1974, Kuc 1983, Kuc 1984, Oya 2000].

Der erste Schritt der Reaktion eines Alkens (**4**) mit Ozon ist eine 1,3-dipolare Cycloaddition. Durch die konzertierte Reaktion entsteht das 1,2,3-Trioxolan (**5**), welches auch als Primärozonid bezeichnet wird. Beim Zerfall des Primärozonids bilden sich ein Aldehyd oder Keton (**7**) und ein reaktives Teilchen (**8**), das als Crigee-Intermediat bezeichnet wird. In einem dritten Schritt kann dieses mit dem Aldehyd bzw. Keton in einer weiteren 1,3-dipolaren Cycloaddition zum Sekundärozonid (**9**) reagieren. Neben dem zuletzt genannten Schritt sind noch Parallelreaktionen des Crigee-

Intermediats (8) möglich, wie z. B. die von Crigee beobachtete Umlagerung zum Ester oder aber die Reaktion mit einem Lösungsmittel (hier Methanol) [Cri 1975] (Abb. 2-17).

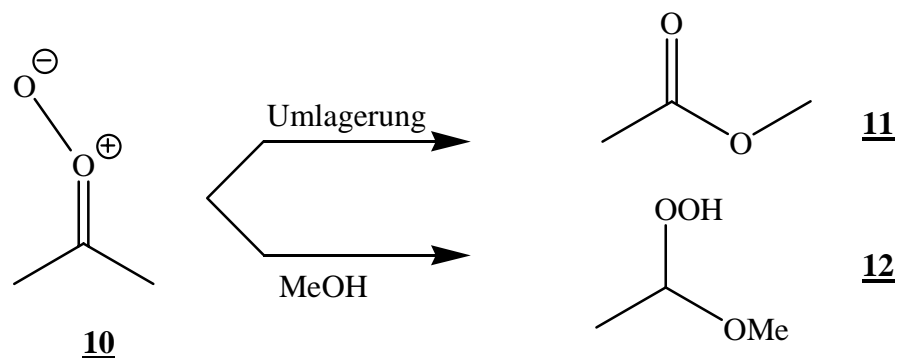


Abb. 2-17 Verschiedene Reaktionspfade des Crigee-Intermediats [Cri 1975].

Das Crigee-Intermediat (10) konnte durch Abfangreaktionen mit verschiedenen Substanzen wie z.B. Aldehyden, CO, NO_x, SO₂ und Wasser bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck (Abb. 2-18) nachgewiesen werden.

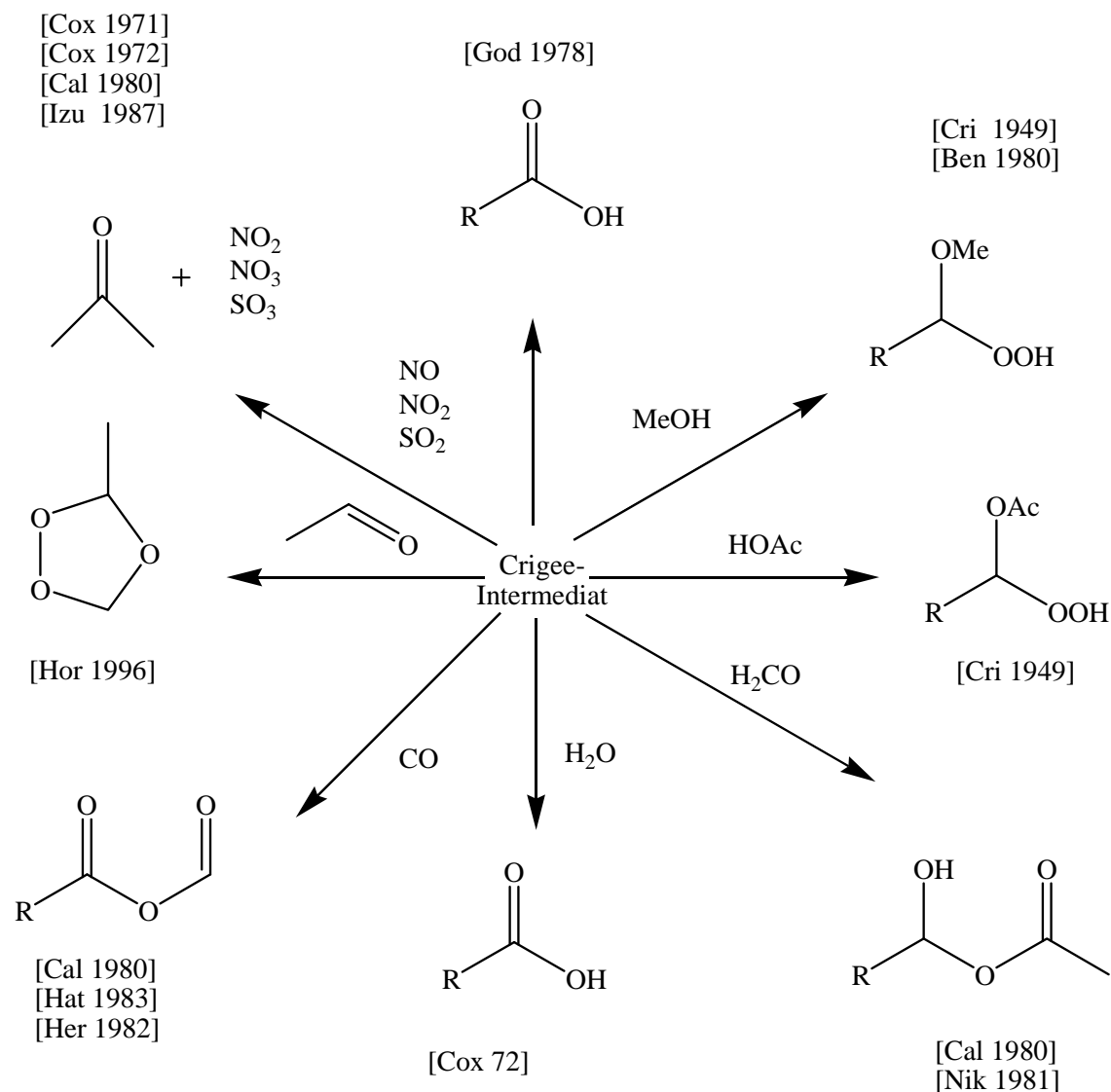


Abb. 2-18: Verschiedene Reaktionspfade des Criegee-Intermediats.

Von dem beschriebenen Reaktionsmechanismus in der Lösung unterscheidet sich die Ozonolyse in der Gasphase. In der Abwesenheit von Lösungsmittelmoleküle kann die bei der Bildung der Intermediate freiwerdende Reaktionswärme von 230 kJ mol^{-1} nicht durch Energiedissipation abgeführt werden [Ben 1980, God 1978]. Die während der Reaktion auftretenden Intermediate sind energiereich und können zusätzliche Reaktionswege einschlagen. In Abb. 2-19 sind die von Goddard vorgeschlagenen Reaktionswege der während der Ozonolyse von Ethen in der Gasphase gebildeten Intermediate dargestellt.

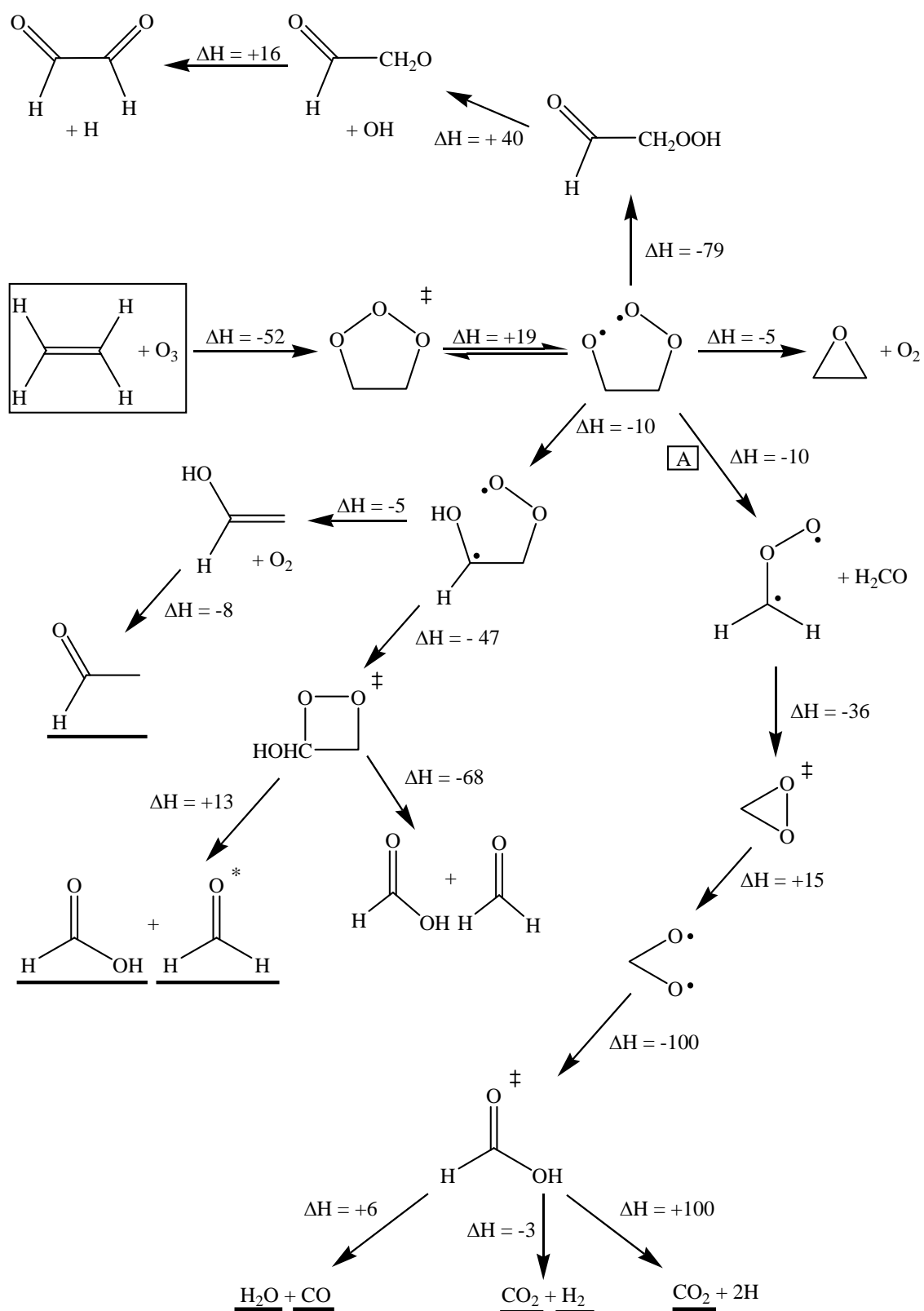


Abb. 2-19: Verschiedene Reaktionspfade von Ozon mit Ethen in der Gasphase aus [God 1978]. Die Energiewerte sind in kcal mol⁻¹ angegeben.

Der in Abb. 2-19 aufgeführte Pfad A wird als Hauptreaktionsweg für die Ozonolyse von Ethen in Untersuchungen von Atkinson sowie Neeb beschrieben [Atk 1984, Nee 1998]. Als Hauptprodukte entstehen HCOOH (40 %), CO₂ (18 %) und CO (42 %) [Atk 1984]. Atkinson schlägt für Monoalkene folgenden allgemeinen Reaktionsmechanismus vor (Abb. 2-20):

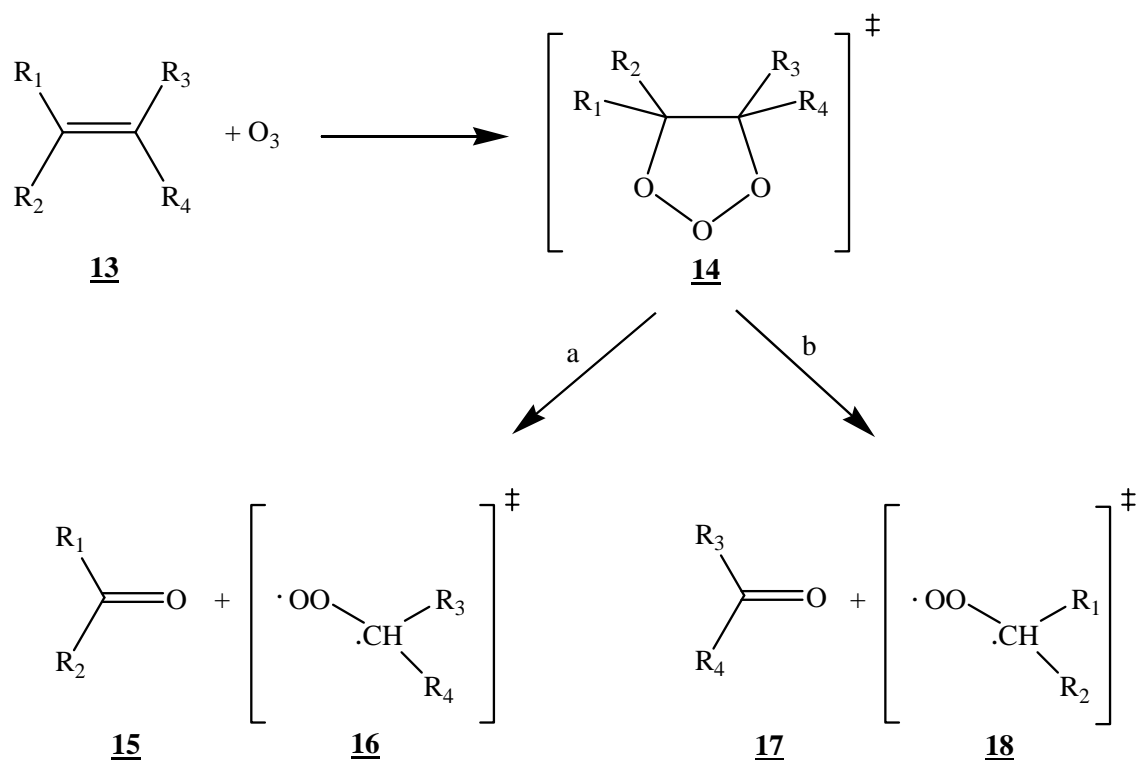


Abb. 2-20: Reaktionsmechanismus von Ozon mit Monoalkenen nach Atkinson.

Das Monoalken (13) reagiert mit Ozon zum Primärozonid (14). Dieses befindet sich im schwingungsangeregten Zustand und zerfällt nach Reaktion a bzw. b zu einem Aldehyd/Keton (15 bzw. 17) und einem biradikalischen Criegee-Intermediat (16 bzw. 18). Nach Herron und Huie sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_a und k_b für alle Alkene gleich groß [Her 1978]. Das Criegee-Intermediat hat aufgrund der hohen Schwingungsenergie mehr Möglichkeiten abzureagieren als beispielsweise das stabilisierte Criegee-Intermediat in der Lösung (8). Für $R_1 = \text{CH}_3$ und $R_2, R_3, R_4 = \text{H}$ schlägt Atkinson folgenden Reaktionsweg vor (Abb. 2-21):

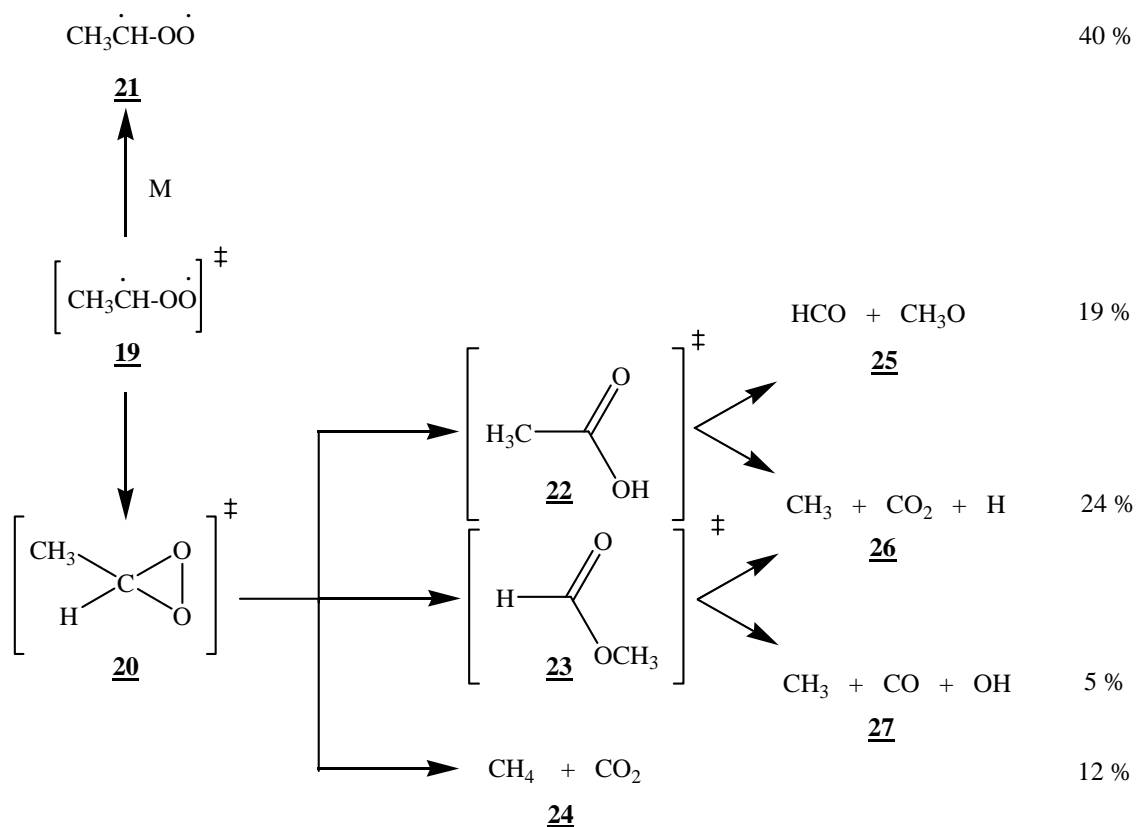


Abb. 2-21: Reaktionspfade des Crigee-Intermediats in der Gasphase nach Atkinson [Atk 1984].

Einerseits kann das schwingungsangeregte Crigee-Intermediat (19) zum Dioxiran (20) reagieren. Dieses lagert sich anschließend zur Essigsäure (22) sowie Ameisensäuremethylester um bzw. zerfällt zu CH_4 und CO_2 (24). Die Essigsäure (22) zerfällt zu den Radikalen HCO und CHO (25) sowie CH_3 , CO_2 und H (26). Der Ameisensäuremethylester (23) zerfällt zu CH_3 , CO_2 und H (26) sowie CH_3 , CO und OH (27). Andererseits kann das Crigee-Intermediat (19) durch Stöße mit Gasmolekülen Energie abgeben und in einen Energiegrundzustand relaxieren (21).

3 Experimenteller Teil

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden die verwendeten Carbon Black Proben beschrieben. Anschließend werden die verwendeten Apparaturen und Versuchsdurchführungen vorgestellt.

3.1 Verwendete Carbon Black Proben

In Tab. 3-1 sind die bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten verwendeten Carbon Black Proben aufgeführt. Es wird zwischen verschiedenen Carbon Black Klassen (Gas- oder Furnaceruß) und Carbon Black Sorten (z. B. Gasruß 1, Gasruß 2 usw.) unterschieden. Außerdem wurden zusätzlich Proben der gleichen Carbon Black Sorte jedoch mit unterschiedlich hohen Oxidationsgraden untersucht.

Tab. 3-1: BET-Oberfläche und „flüchtige Bestandteile bei 950 °C“ der in dieser Arbeit verwendeten Carbon Black Sorten und Carbon Black Klassen.

Bezeichnung	BET / m ² g ⁻¹	Flüchtige bis 950 °C / % (g g ⁻¹)
Gasruß 1	320	5
Gasruß 2	100	4
Gasruß 3	350	5
Furnaceruß 1	100	1
Furnaceruß 2	660	2

3.2 Minireaktor-MS-Apparatur

Mit der Minireaktor-MS-Apparatur können temperaturabhängige, physikalisch-chemische Prozesse an Festkörpern untersucht werden. Die gasförmigen Produkte einer TPD-Untersuchung an der Minireaktor-MS-Apparatur werden in einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMG 511, Balzer) analysiert. Der Versuchsaufbau ist in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben [Boe 1997, Dro 1999, Feh 2000].

Die Minireaktor-MS-Apparatur ist wie folgt aufgebaut: Das in einem Ofen (Eigenbau TU Darmstadt, AK Prof. Vogel) fixierte und speziell angefertigte Quarz-U-Rohr (Abb. 3-1) enthält den zu untersuchenden Festkörper. Man wählt eine bestimmte Aufheizrate (hier 10 K min⁻¹) und analysiert die aus dem Minireaktor strömenden gasförmigen Substanzen im Massenspektrometer.

Zur Minireaktor-MS-Apparatur gehört weiterhin ein spezielles Gasversorgungssystem, das Versuchsdurchführungen mit verschiedenen Reaktionsgasen ermöglicht. Die Gasströme werden mit Durchflussreglern (El-Flow, Bronkhorst) dosiert.



Abb. 3-1: Quarz-U-Rohr als Minireaktor für die Minireaktor-MS-Apparatur.

Die Durchführung der Messungen erfolgte unter Inertgasatmosphäre ($\dot{V} = 20 \text{ mL min}^{-1}$, Ar 5.0 mit 5,18 % (L L^{-1}) He 4.6, Messer Griesheim, Krefeld) in einem Temperaturbereich von 30 - 500 °C. Hierfür wurde eine Probemenge von 100 mg mit 10 K min^{-1} aufgeheizt. Die Messdatenerfassung erfolgte mit Hilfe der Software Visual Designer 4.0 (Intelligent Instrumentation). Bei den ersten Übersichtspektren wurden die Intensitäten aller M/Z-Signale im Bereich von 1 bis 128 aufgenommen. Nach der Auswertung dieser Spektren wurden nur noch die relevanten Intensitäten der M/Z-Signale von 18 (H_2O), 28 (CO) und 44 (CO_2) betrachtet. Als Probenmaterial wurde der Gasruß 1 sowie ein oxidiertes Gasruß 1 verwendet. Deren Elementaranalyse ist in Tab. 3-2 dargestellt.

Tab. 3-2: Elementaranalyse der in Kapitel 4.1 verwendeten Carbon Black Sorten. In der Tabelle stehen die Massenprozent von C, H und N. Der Rest zu 100 ist Sauerstoff.

	C / % (g g^{-1})	H / % (g g^{-1})	N / % (g g^{-1})
unbehandelter Gasruß 1	92,8	0,9	0,2
oxidiertes Gasruß 1	84,3	1,0	0,2

3.3 Ozonherstellung

Für die Untersuchung der Reaktion von Ozon mit Carbon Black wurde eine Ozonversorgungsapparatur aufgebaut, die aus einer Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Dosierung, einem Ozonisator und einem Gasverteilungssystem besteht (Abb. 3-2).

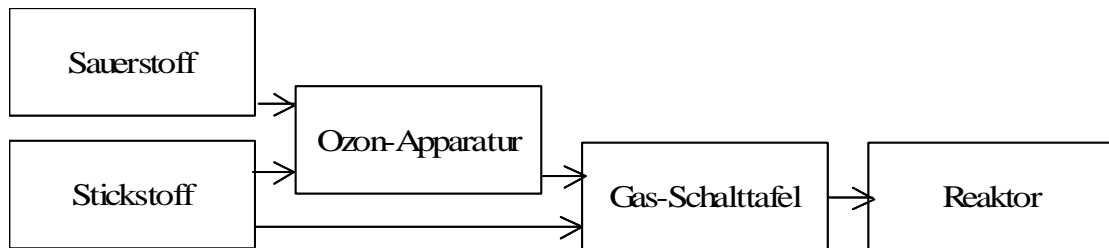


Abb. 3-2: Schematischer Aufbau der Ozon-Versorgung.

Der Ozonisator kann über zwei Massendurchflussregler mit Volumenströmen zwischen $0 - 5300 \text{ mL min}^{-1}$ Sauerstoff zur Erzeugung von Ozon bzw. mit Stickstoff zum Spülen der Apparatur versorgt werden (Abb. 3-3).

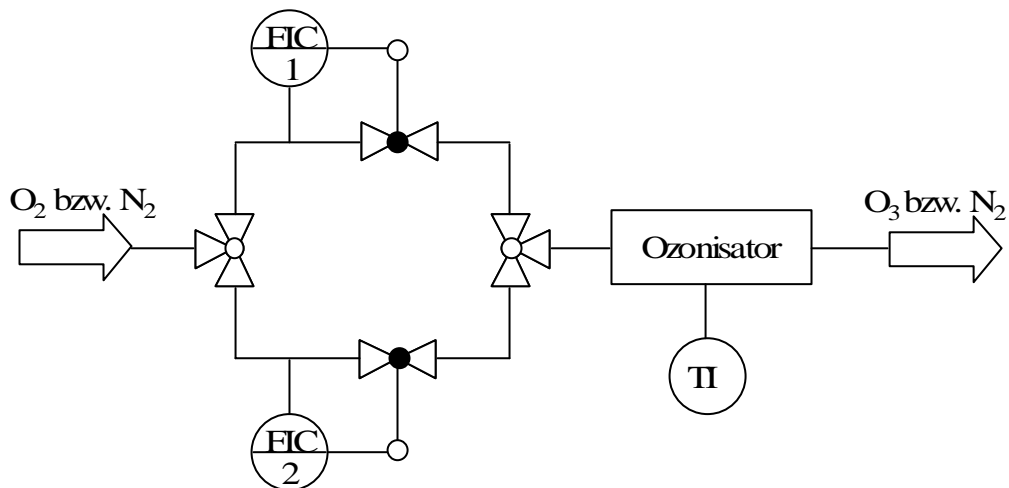


Abb. 3-3: Technische Zeichnung der Apparatur zur Herstellung von Ozon; Volumenstrom über MFC1: $0-280 \text{ L min}^{-1}$ (Sauerstoff, RT), Volumenstrom über MFC2: $0-5300 \text{ mL min}^{-1}$ (Sauerstoff, RT).

Das im Ozonisator hergestellte Ozon kann über die Gasverteilung wahlweise in das Abgas, in den Reaktor (DRIFTS-Zelle oder Fließbettreaktor) oder am Reaktor vorbei in die IR-Gasmesszelle geführt werden (Abb. 3-4).

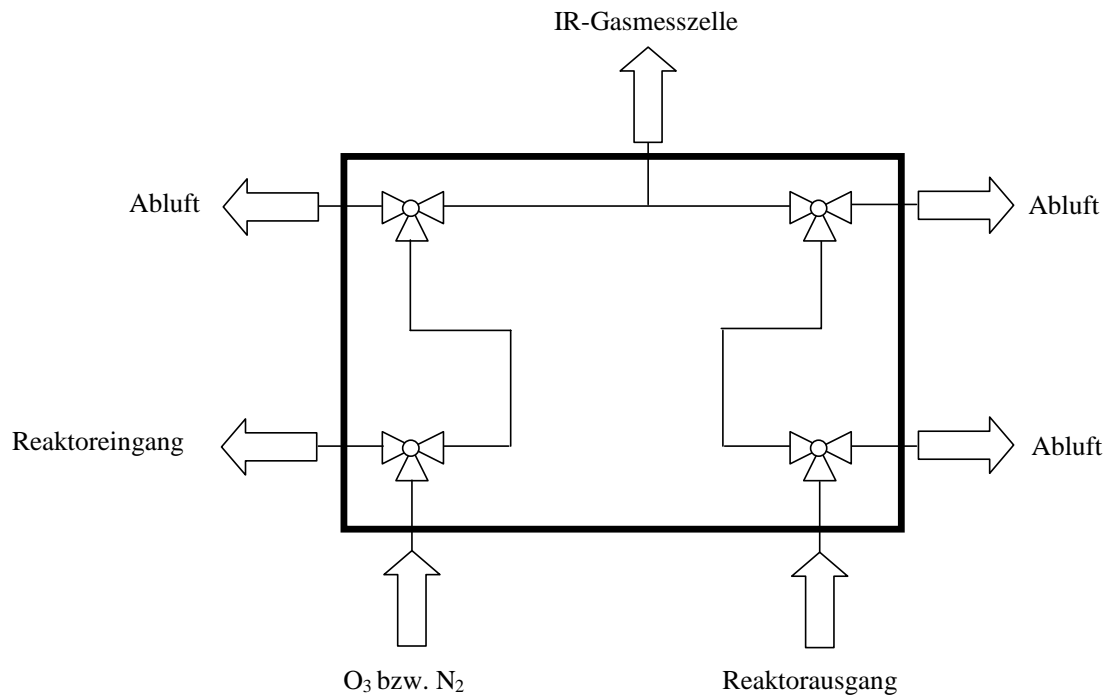


Abb. 3-4: Schema des Gasverteilungssystems.

Das Herzstück der Ozonversorgungsapparatur ist der Ozonisator COM-SD-30 (Abb. 3-5) der Firma Anseros, der mit reinem Sauerstoff (4.5, Messer Griesheim) betrieben wird.



Abb. 3-5: Ozonisator COM-SD-30 der Firma Anseros.

Der Ozonisator besitzt die in Tab. 3-3 aufgeführten technischen Daten.

Tab. 3-3: Technische Daten des Ozonisators COM-SD-30.

Ozon-Kapazität*	30 mg h ⁻¹	Betriebstemperatur	10 – 40 °C
Ozon-Konzentration*	100 mg Nm ⁻³	Breite	100 mm
Massendurchfluss	5 NL min ⁻¹	Abmessungen Höhe	41 mm
Maximale Ozon-Konzentration	4 g Nm ⁻³	Tiefe	34 mm
Stromversorgung	12 V DC	Gewicht	75 g

*trockene Umgebungsluft

Die Angaben des Herstellers bezüglich der Ozon-Kapazität sind auf den Einsatz von trockener Luft bezogen. In dieser Arbeit wurde jedoch reiner Sauerstoff verwendet, wodurch höhere Ozonkapazitäten resultieren. Der Ozonvolumenanteil kann durch unterschiedliche Spannungen am Ozonisator variiert werden. In Abb. 3-6 ist der Volumenanteil von Ozon in Abhängigkeit des Sauerstoff-Volumenstroms durch den Ozonisator bei drei verschiedenen Spannungen dargestellt. Das Ozon wurde mit einem Ozonanalysengerät (Firma SORBIOS, Verfahrenstechnische Geräte und System GmbH, Berlin) analysiert.

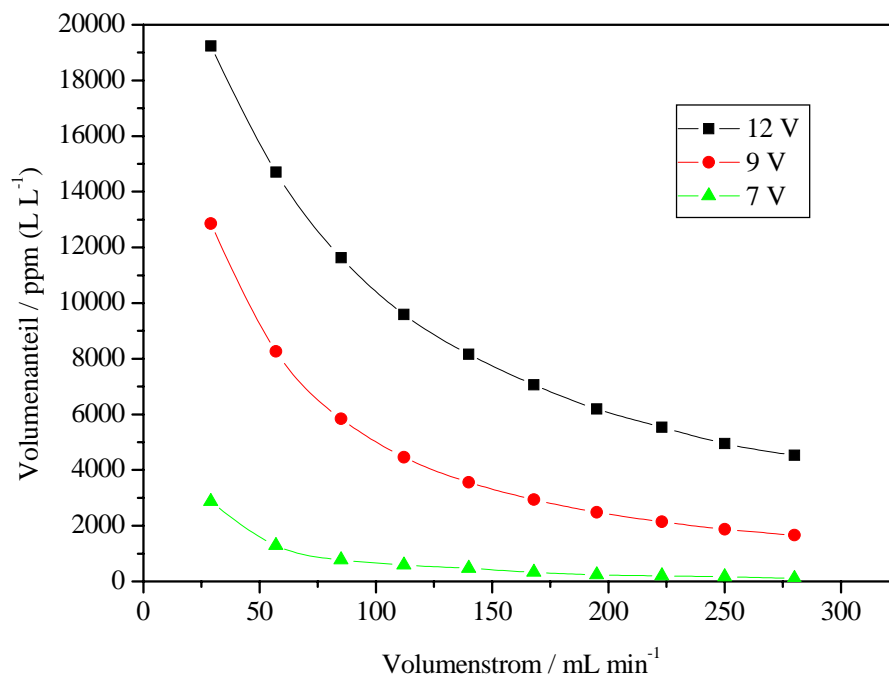


Abb. 3-6: Ozonvolumenanteil in ppm (L L⁻¹) in Abhängigkeit des Volumenstroms an reinem Sauerstoff in mL min⁻¹ bei Spannungen von 7, 9 und 12 V.

Die Kapazitäten des Ozonisators bei dem Betrieb mit reinem Sauerstoff sind in Abb. 3-7 dargestellt. Die maximale Ozonkapazität von 140 mg h^{-1} wird bei einer angelegten Spannung von 12 V ab einem Sauerstoff-Volumenstrom von 200 mL min^{-1} erreicht.

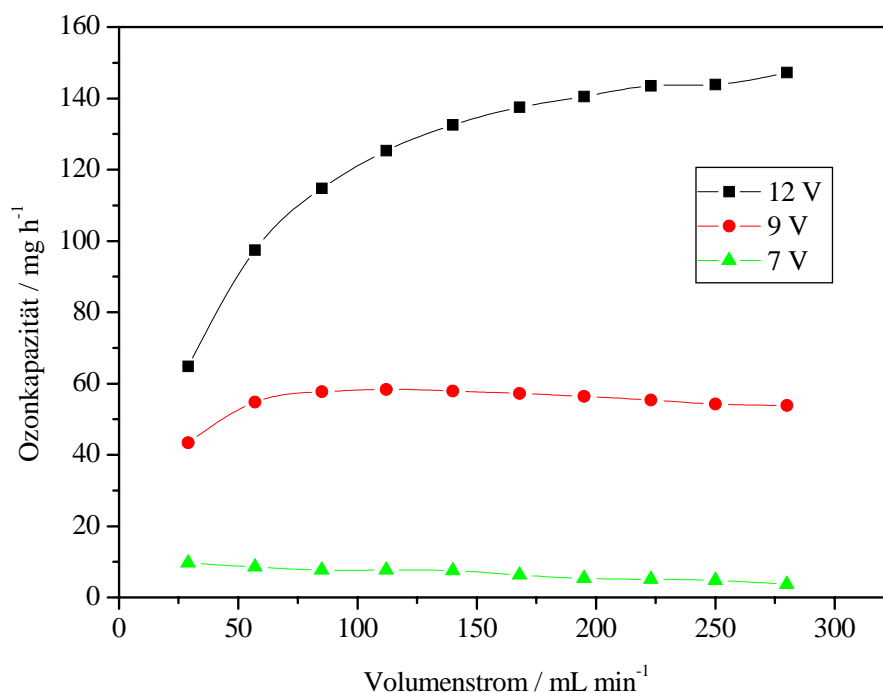


Abb. 3-7: Ozonkapazität in mg h^{-1} in Abhängigkeit des Volumenstroms an reinem Sauerstoff in mL min^{-1} bei 7, 9 und 12 V.

3.4 IR-Messung

Für IR-Untersuchungen von Oberflächengruppen auf Carbon Black wurde im Rahmen dieser Promotion die DRIFT-Spektroskopie verwendet. Der Aufbau der DRIFT-Apparatur wird in Kapitel 3.4.2 beschrieben. Die IR-aktiven, gasförmigen Zersetzungsprodukte der TPD sowie die IR-aktiven, gasförmigen Edukte und Produkte der Ozonolyse von Carbon Black wurden in Transmission in einer IR-Gasmesszelle analysiert (Kapitel 3.4.3).

3.4.1 Spektrometer

Bei dem verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein Gerät der Firma BIO-RAD (Typ FTS 175 C). Die Funktionsweise des FTIR-Spektrometers ist in gängigen Lehrbüchern der IR-Spektroskopie (z. B. Hes 1995) beschrieben. Die Aufnahme der Spektren erfolgt computergesteuert mit der Software WIN-IR-Pro (Version 3.4.2, BIO-RAD). Für die Messung kann der IR-Strahl durch eine interne Gasmesszelle auf einen DTGS-Detektor (deuteriertes Triglycinsulfat) oder extern in den Probenraum geleitet werden, wo er für DRIFTS-Experimente genutzt wird.

3.4.2 IR-Messung am Festkörper (DRIFTS)

3.4.2.1 Aufbau

Der externe DRIFTS-Ausbau (Abb. 3-8) besteht aus den drei Kammern c), d) und e). In Kammer c) wird der IR-Strahl aus dem Spektrometerinnenraum über zwei Umlenkspiegel auf das sich in Kammer d) befindende Praying-Mantis-Spiegelsystem reflektiert. Dieses fokussiert einerseits den IR-Strahl auf die Probe in der DRIFTS-Zelle. Andererseits bündelt es einen Teil des von der Probe diffus reflektierten IR-Strahls. Dieser IR-Strahl ist von geringer Intensität und wird deshalb von einem empfindlichen, stickstoffgekühlten MCT-Detektor (mercury-cadmium-telluride-Detektor, Firma BIO-RAD) in Kammer e) aufgenommen. Das Spiegelsystem und die DRIFTS-Zelle werden - als die beiden wichtigsten Komponenten des DRIFTS-Aufbaus - in den folgenden zwei Unterkapiteln gesondert vorgestellt.

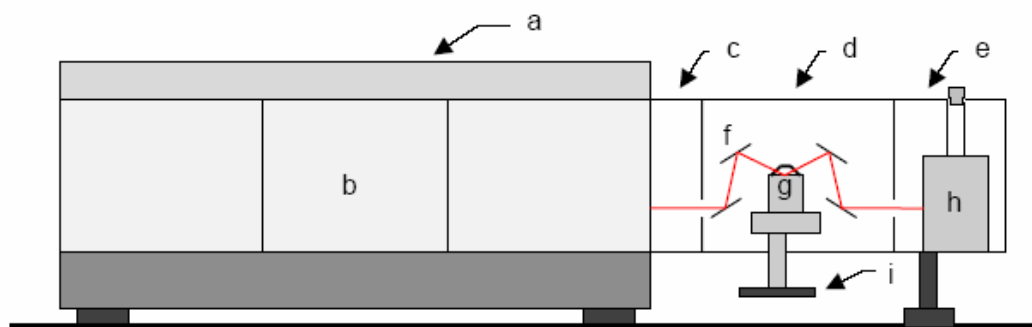


Abb. 3-8: Schema des Spektrometers mit extern angeordnetem Zubehör. a) FTIR-Spektrometer, b) interner Probenraum, c) Spiegelraum, d) externer Probenraum, e) Detektorraum, f) Praying-Mantis-Spiegelsystem, g) DRIFTS-Meßzelle, h) MCT-Detektor sowie i) Handrad zur Positionierung der Probenbehälter.

Spiegelsystem

Das Praying-Mantis-Spiegel-System der Firma Harrick Scientific Corporation besteht aus sechs Spiegeln M1 –M6 (Abb. 3-9). Über die Spiegel M1 und M2 wird der IR-Strahl aus dem Spektrometerinneren auf den Ellipsoidspiegel M3 reflektiert. Dieser bündelt und fokussiert den Strahl auf die Probe. Ein Teil des von der Probe diffus reflektierten Strahls gelangt vom zweiten Ellipsoidspiegel M4 über die Umlenkspiegel M5 und M6 zum MCT-Detektor. Das Spiegelsystem erinnert an die Armhaltung einer Gottesanbeterin, woraus sich die Bezeichnung Praying-Mantis-Spiegelsystem ableitet.

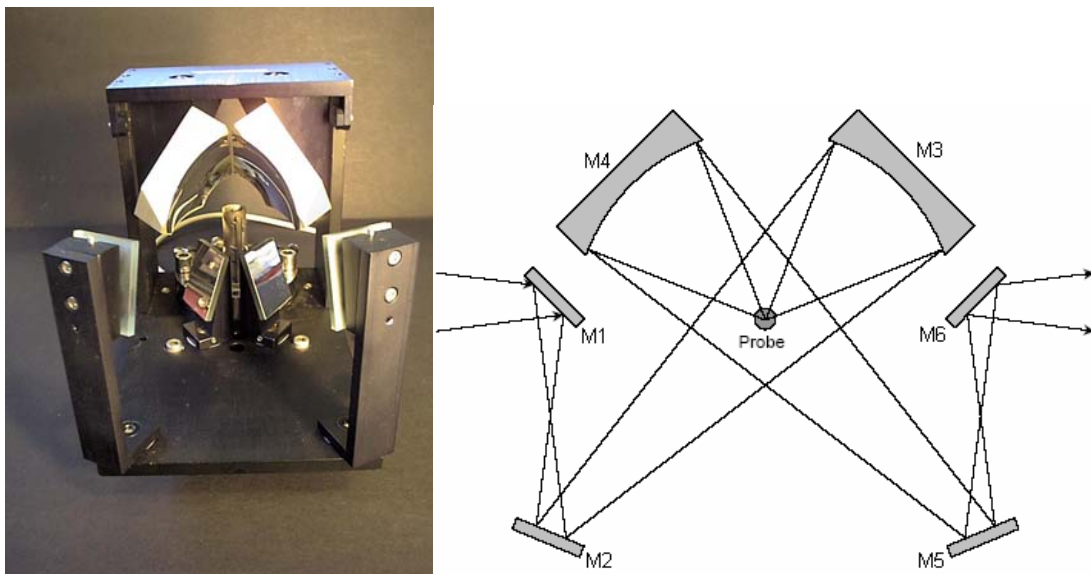


Abb. 3-9: Praying-Mantis-Spiegelsystem und Prinzip des Strahlengangs für die DRIFT-Spektroskopie [Dro 2000].

Reaktormesszelle

Die in den Experimenten eingesetzte Reaktormesszelle wurde im Arbeitskreis Vogel entwickelt und patentiert [Vog 1999]. Sie besteht aus einem Unterbau (Abb. 3-10) und wird nach außen mit einer Haube (Abb. 3-11) gasdicht verschlossen.

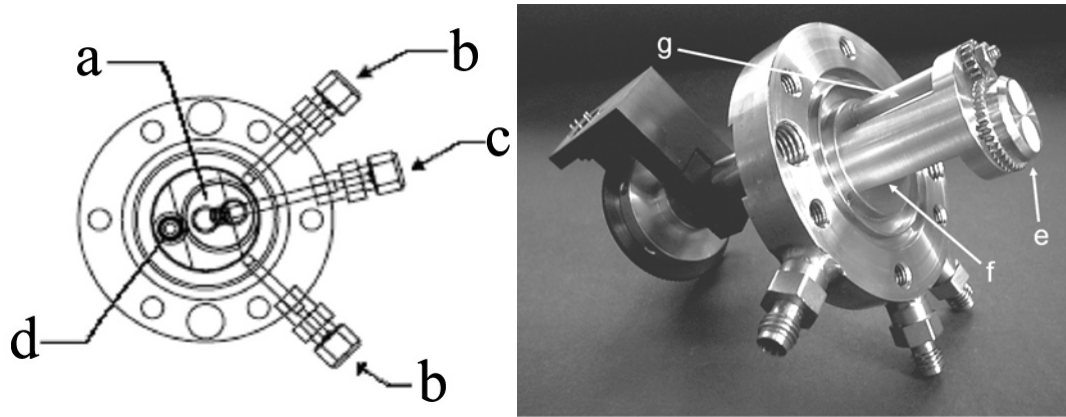


Abb. 3-10: Unterbau der DRIFTS-Zelle. In der technischen Zeichnung (links) ist der Probensteller a), der Gaseinlass b), der Gasauslass c) sowie das Zahnrad zum Drehen des Probenstellers d) dargestellt. Auf dem rechten Photo sind noch einmal der Probensteller e) der Stempel f) und das an einer Welle befestigte Zahnrad g) hervorgehoben.

Der Unterbau der DRIFTS-Zelle enthält im Stempel f) zwei Heizpatronen mit denen Reaktionstemperaturen von bis zu 450 °C erreicht werden. Das Reaktionsgas gelangt durch den Gaseinlass b) in das Innere der Zelle und fließt dann durch das Probenmaterial und den Stempel a) zum Gasauslass c). Die Referenz und die Probe auf dem Probensteller a) können durch das Zahnrad d) abwechselnd in den IR-Strahlengang gedreht werden. Dieses „Quasi-Zweistrahls-Prinzip“ ist neu und ermöglicht es DRIFT-Spektren von der Referenz und der Probe unter identischen Reaktionsbedingungen aufzunehmen. Herkömmliche DRIFTS-Zellen besitzen einen Probensteller mit nur einer Vertiefung die entweder mit der Referenz oder der Probe befüllt wird. Nachteilig ist hier, dass für das Wechseln von Referenz auf Probe die Zelle geöffnet werden muss.

Die Zellenhaube (Abb. 3-11) besitzt zwei Durchbohrungen h) und i) von 15 mm Durchmesser in die zwei IR-durchlässige, ozonbeständige CaF_2 -Fenster geschraubt werden. Zwei Teflonringe dichten die Fenster nach außen gasdicht ab.

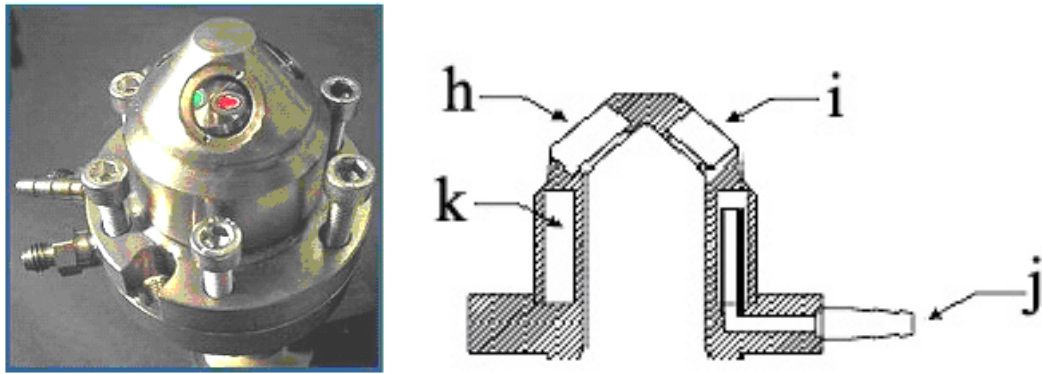


Abb. 3-11: Foto und technische Zeichnung einer DRIFTS-Haube.

Durch den Anschluss j) wird eine wässrige Glykollmischung in die Kammer k) gepumpt. Mit einem Thermostaten kann diese auf bis zu 100 °C erwärmt werden. Durch die gleichzeitige Verwendung der Heizpatronen im Unterbau und dem Thermostaten der Haube konnte so eine temperaturgradientenfreie Messanordnung für die Ozonolyse von Carbon Black realisiert werden.

In dieser Arbeit wurde Ex-situ- und In-situ-DRIFT-Spektroskopie angewandt. Für die Ex-situ-Aufnahmen wurden als Referenzmaterialien KBr (Uvasol[®], Merck KGaA) bzw. ein Urruß eingesetzt. Die Messungen wurden in dem in Abb. 3-12 a) gezeigten Probenhalter durchgeführt. Da KBr von Ozon oxidiert wird, konnte es in dieser Arbeit nicht als Standardreferenz für In-situ-Untersuchungen eingesetzt werden. Auch andere Materialien besitzen Nachteile. Entweder sind sie nicht oxidationsstabil gegen Ozon oder ihr Gehalt an Oberflächenwasser ist für den Einsatz als Referenzmaterials zu hoch (z. B. CaF₂). Deshalb wurde jeweils das erste Spektrum der Probe eines In-situ-Experimentes unter Inertgas als Referenzhintergrund verwendet. Da hier die Probensubstanz gleichzeitig als Referenz dient wurde der Probenhalter mit nur einer Vertiefung verwendet (Abb. 3-12 b)).

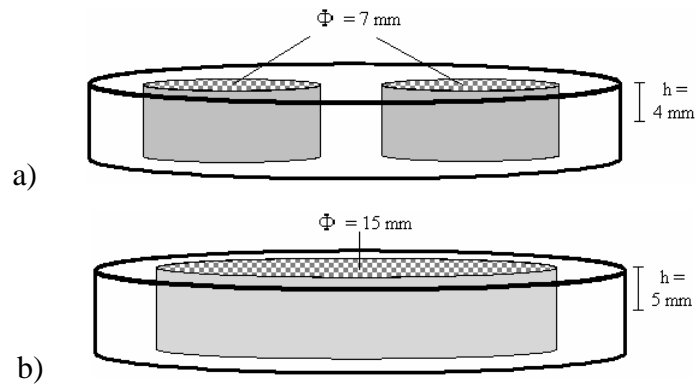


Abb. 3-12: Probeneller mit Vertiefungen a) für Referenz- und Proben-Material b) nur für Probenmaterial.

3.4.2.2 Durchführung

Im folgenden Abschnitt wird die Durchführung der Experimente für die IR-Spektroskopie am Festkörper beschrieben.

Temperaturkalibrierung der DRIFTS-Zelle

Die In-situ-Experimente der Ozonolyse von Carbon Black wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Durch das Heizen des Probenstempels und der Haube wurden Temperaturen von 35 bis 80 °C realisiert. Für die Kalibrierung wurde ein Temperaturmessfühler so durch die Haube der Zelle eingeführt, dass er in die Carbon Black Schüttung eintauchte. Die Heizpatronen wurden elektrisch über einen Regler, die Haube mittels wässriger Glykollösung über einen Thermostat temperiert. Die Parameter der Kalibrierung für den Regler bzw. des Thermostaten stehen in Tab. 3-4.

Tab. 3-4: Kalibrierdaten für die Temperierung der DRIFTS-Zelle.

$T_{\text{Soll}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Thermostat}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Heizpatrone}} / ^\circ\text{C}$
35,0	35,0	34,4
40,0	40,0	39,2
45,0	46,0	45,0
50,0	54,0	50,0
55,0	60,0	59,0
60,0	66,0	61,0
65,0	75,0	66,9
70,0	85,0	72,0
75,0	91,0	77,0
80,0	97,0	82,0

IR-Spektroskopie an Carbon Black

Im ersten Abschnitt von Kapitel 4.2.1 werden DRIFT-Spektren des Gasrußes 1 mit verschiedenen Oxidationsgraden diskutiert. Die Elementaranalysen dieser Proben stehen in Tab. 3-5.

Tab. 3-5: Elementaranalyse der untersuchten Carbon Black Proben. Der Rest zu 100 wird als Sauerstoff angesehen.

	C / % (g g ⁻¹)	H / % (g g ⁻¹)	N / % (g g ⁻¹)
a) unbehandelter Gasruß 1	92,8	0,9	0,2
b) oxidierter Gasruß 1	90,6	0,9	0,3
c) oxidierter Gasruß 1	90,5	0,8	0,4
d) oxidierter Gasruß 1	87,0	0,8	0,5
e) oxidierter Gasruß 1	84,3	1,0	0,2
f) oxidierter Gasruß 1	76,8	1,2	0,4
g) oxidierter Gasruß 1	72,3	1,4	0,4
h) oxidierter Gasruß 1	65,5	1,6	0,1

Für die Ex-situ-DRIFTS-Aufnahmen wurden die Proben bei verschlossener Haube eine halbe Stunde lang mit kaltvergastem Stickstoff gespült. Als IR-durchlässiges

Fenstermaterial der Haube wird CaF_2 (Maße: 15x1 mm, VITRON) benutzt. Als Referenz wurde KBr verwendet. Die Spektren wurden nach einer allgemeinen Prozedur für Ex-situ-Untersuchungen der DRIFT-Spektroskopie aufgenommen (Tab. 3-6). Vor und nach dem DRIFT-Spektrum der Probe wird jeweils ein DRIFT-Spektrum der Referenz angefertigt. Nur wenn für beide eine gerade Basislinie durch den Nullpunkt resultiert wird das DRIFT-Spektrum der Probe interpretiert. Somit ist das Auftreten von Artefakten, wie z. B. CO_2 -Banden durch zu kurzes Spülen, ausgeschlossen. Die Auflösung der Spektren beträgt 8 cm^{-1} .

Tab. 3-6: Programm zur Aufnahme von DRIFT-Spektren für Ex-situ-Untersuchungen.

Art der Messung	Anzahl der kummulierten Spektren
Hintergrund Referenz	1000
DRIFT-Spektrum Referenz	100
DRIFT-Spektrum Probe	1000
DRIFT-Spektrum Referenz	100
Hintergrund Probe	1000

Im zweiten Abschnitt von Kapitel 4.2.1 werden die Ergebnisse einer Kombination aus TPD und DRIFTS eines oxidierten Gasrußes 1 vorgestellt. In einer TG/DTA-Messstation der Fa. Seiko (Typ: TG/TDA 220 [Feh 2000]) werden die Oberflächengruppen eines oxidierten Gasrußes 1 (Probe e) aus Tab. 3-5) unter Stickstoff zersetzt. Hierzu wurde jeweils eine Probe in die TG/DTA-Apparatur eingewogen (ca. 4 mg), eine Stunde mit kaltvergastem Stickstoff gespült (200 mL min^{-1}), unter Stickstoff mit einer Heizrate von $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ auf die gewünschte Endtemperatur erhitzt und anschließend schnell auf RT abgekühlt. Folgende Endtemperaturen wurden eingestellt: 100, 200, 275, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 und $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Proben wurden für die Aufnahme der DRIFT-Spektren anschließend mit KBr verdünnt (Probe : KBr = 1:311 (g g^{-1})). Für die Aufnahme der Spektren wurden das oben beschriebene Standardprogramm für Ex-situ-Untersuchungen verwendet.

Qualitative Zuordnung der Oberflächengruppen

Für die dargestellten Ergebnisse der Kombination aus TPD und DRIFTS wurden neun Proben eines oxidierten Gasrußes 1 im Fließbettreaktor unter Inertgas bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt und anschließend mittels DRIFT-Spektroskopie untersucht. Für die TPD wurden jeweils 1000 mg des Gasrußes 1 (e) aus Tab. 3-5) in den Fließbettreaktor eingefüllt und eine halbe Stunde lang mit kaltvergastem Stickstoff mit einem Volumenstrom von 160 mL min^{-1} gespült. Anschließend wurde unter Inertgas mit einer Heizrate von $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ bis zu folgenden Endtemperaturen geheizt: 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, und 500°C . Die gasförmigen Desorbate am Ausgang des Reaktors wurden in einer Gasmesszelle mit dem Standardprogramm der IR-Gasanalyse (s. S. 56) analysiert. Von den so behandelten Proben wurden DRIFT-Spektren sowohl mit KBr als auch mit dem unbehandelten Gasruß 1 als Referenzmaterial aufgenommen (s. S. 45).

Des weiteren wurden Isotopenexperimente mit $^{18}\text{O}_3$ durchgeführt. Für das Experiment mit dem Isotop ^{18}O ($^{18}\text{O}_2$ -Gehalt $> 99\%$ (L L^{-1}), Isotec) wurde der Furnaceruß 2 (Tab. 3-1) eingesetzt. Er zeichnet sich durch eine hohe BET-Oberfläche von $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und eine geringe Anzahl von Oberflächengruppe aus. Zur Entfernung des Oberflächenwasser wurden 40 mg des Furnacerußes im Fließbettreaktor auf 100°C erwärmt, ein Vakuum von 150 mbar über 2 min angelegt und anschließend mit kaltvergastem Stickstoff auf Umgebungsdruck entspannt. Diese Prozedur wurde zehnmal hintereinander durchgeführt. Unter Stickstoff wurde der Fließbettreaktor auf die Reaktionstemperatur von 30°C abgekühlt. Dann wurde der Furnaceruß 14 min lang mit $^{18}\text{O}_3$ bei einem Volumenstrom von 29 mL min^{-1} oxidiert. Auf die gleiche Art und Weise wurde eine andere Probe des Furnacerußes 2 mit $^{16}\text{O}_3$ oxidiert. Von beiden Proben wurden Ex-situ-DRIFT-Spektren aufgenommen.

Quantifizierung mittels DRIFTS

In dieser Versuchsreihe wurden die DRIFT-Spektren von sechs Carbon Black Proben ausgewertet. Dies waren zum einen Spektren aus vier unterschiedlichen In-situ-Untersuchungen der Ozonolyse des Gasrußes 1 (Tab. 3-7). Zum anderen wurden zwei Ex-situ-Spektren eines oxidierten Gasrußes 1 sowie eine Probe eines oxidierten und bei 200°C getemperten Gasrußes 1 verwendet.

Tab. 3-7: Ausgewertete DRIFT-Spektren aus verschiedenen In-situ-Untersuchungen der Ozonolyse des Gasrußes 1. Die Durchführungen der jeweiligen Versuche sind ab S. 48 beschrieben.

Nummer des Spektrums	Reaktionstemperatur / °C	Ozonvolumenanteil / ppm (L L ⁻¹)
40	60	3300
40	50	4400
40	60	4400
60	60	3300

Quantifizierung der Oberflächengruppen

Ein selbst oxidiertes Gasruß 1 wurde durch die Oxidation von 1000 mg des unbehandelten Gasrußes 1 im Fließbettreaktor bei einer Temperatur von 60 °C über 10 h hergestellt. Hierfür wurde eine Gasmischung aus 132 mL min⁻¹ Stickstoff und 168 mL min⁻¹ Sauerstoff mit einem Ozonvolumenanteil von 7060 ppm (L L⁻¹) (Gasmischung 3950 ppm (L L⁻¹)) eingesetzt. Die Probe wurde nach der Reaktion in 80 mg Portionen aufgeteilt. Mit den aufgeteilten Proben wurden TPD-Experimente im Fließbettreaktor durchgeführt. Zuerst wurde eine halbe Stunde lang mit kaltvergastem Stickstoff gespült (160 mL min⁻¹), dann bis zu der gewünschten Endtemperatur unter Stickstoff mit einer Heizrate von $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ geheizt, eine halbe Stunde lang die Temperatur konstant gehalten und anschließend innerhalb von 20 min auf RT abgekühlt. Als Endtemperaturen wurden 100, 150, 200, 250, 400, 300, 350, 400, 450 und 500 °C gewählt. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden in der IR-Gasmesszelle nach dem Standardprogramm für die Analyse von IR-aktiven Gasen (s. S. 56) nachgewiesen. Im Anschluss wurde von den Proben ein DRIFT-Spektrum mit dem Urruß des Gasrußes 1 als Referenz aufgenommen.

Potenzial der In-situ-DRIFT-Spektroskopie für die Untersuchung der Reaktionskinetik

Es wurden 80 mg des Urrußes des Gasruß 1 in den Probenteller (Durchmesser: 15 mm) der DRIFTS-Apparatur eingewogen. Die DRIFT-Zelle wurde im geschlossenen Zustand 45 min lang mit 132 mL min⁻¹ Stickstoff gespült und auf die Reaktionstemperatur geheizt. Während dieser Zeit wird der Ozonisator mit 168 mL min⁻¹ Sauerstoff bis zur Einstellung einer konstanten Betriebstemperatur betrieben. Das hergestellte Ozon/Sauerstoffgemisch strömte über den Bypass in die Abluft. Nach dem Spülvorgang

wurde ein Hintergrundspektrum der Probe von 1000 kumulierten Einzelspektren aufgenommen. Anschließend startete die Aufnahme der kinetischen DRIFT-Spektren. Hierzu wurden 60 Spektren über jeweils 180 min Reaktionszeit angefertigt. Jedes Kinetik-Spektrum besteht aus 950 kumulierten Einzelspektren. Das Ozon/Sauerstoffgemisch wurde ab der neunten Minute (entspricht dem vierten Kinetik-Spektrum) in die DRIFTS-Zelle geleitet. Durch die DRIFTS-Zelle strömte nun ein Gasgemisch aus 132 mL min^{-1} Stickstoff und 168 mL min^{-1} Ozon/Sauerstoff. Nach 165 min (55. Kinetik-Spektrum) wurde das Ozon/Sauerstoffgemisch über den Bypass in die Abluft geführt. Die Aufnahme der letzten fünf Kinetik-Spektren (15 min) erfolgte unter Stickstoff. Diese Vorgehensweise wurde für alle folgenden kinetischen Untersuchungen der stationären Phase angewandt.

Variation der Reaktionstemperatur

Es wurden sieben Versuche mit unterschiedlichen Reaktionstemperaturen von 35, 40, 45, 50, 52,5, 55 und 60°C durchgeführt. Bei allen Versuchen wurde ein Gesamtvolumenanteil an Ozon von 4350 ppm (L L^{-1}) eingestellt.

Variation des Ozonvolumenanteils

Für die Reaktionstemperaturen von 40, 50 und 60°C wurden jeweils drei Versuche mit Ozonvolumenanteilen von 2330, 3570 und 4350 ppm (L L^{-1}) durchgeführt (Tab. 3-8).

Tab. 3-8: Parameter der Variation der Ozonvolumenanteile.

Versuch	Temperatur / $^\circ\text{C}$	Ozonvolumenanteil / ppm (L L^{-1})
1	40	2330
2	40	3570
3	40	4350
4	50	2330
5	50	3570
6	50	4350
7	60	2330
8	60	3570
9	60	4350

3.4.3 IR-Gasmesszelle

Gekoppelt an den Fließbettreaktor (S. 58) wurde die im folgenden Kapitel beschriebene IR-Gasmesszelle als Analysator für IR-aktive Gase verwendet. Sie besteht aus einem Messinggrundkörper (Abb. 3-13). Das zu untersuchende Gas gelangt über angeschweißte 1/8“-Leitungen in die bzw. aus der Gasmesszelle. Zwei 1 mm dicke CaF_2 -Fenster mit Teflondichtungen verschließen die Zelle gasdicht.

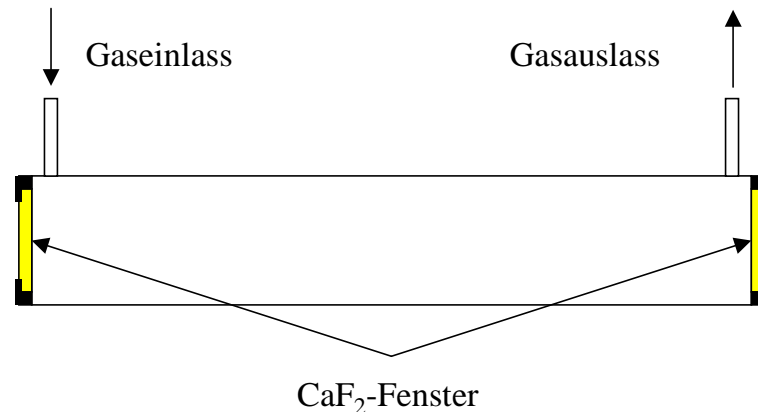


Abb. 3-13: Schematische Zeichnung der IR-Gasmesszelle.

3.4.3.1 Kalibrierung der IR-Gasmesszelle

Die IR-aktiven Gase, die bei der TPD sowie der Ozonolyse von Carbon Black auftreten, wurden mit der IR-Gasmesszelle quantitativ erfasst. Hierfür sind Kalibrierkurven der Gase für die Gasmesszelle notwendig, deren Aufnahme im Folgenden beschrieben wird. Jedes der für die Kalibrierung aufgenommene Spektrum bestand aus 4 Einzelspektren mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} .

Ozon

Ozon hat bei RT und Atmosphärendruck eine Halbwertszeit von 160 Stunden [Oya 2000]. Aus diesem Grund gibt es kein kommerziell erhältliches Kalibriergas für Ozon. Für die Kalibrierung der Gasmesszelle wurden mit der Ozonapparatur Gasströme mit unterschiedlichem Ozonvolumenanteil hergestellt. Der Ozonvolumenanteil wurde in einem Ozonanalysator der Firma SORBIOS bestimmt. Mit dem Standardprogramm für Gasphasen-IR-Messungen (s. S. 56) wurden die Banden der Grundschiwingung von

Ozon bei 1030 cm^{-1} integriert. Das Ergebnis dieser Kalibrierung ist in Abb. 3-14 dargestellt.

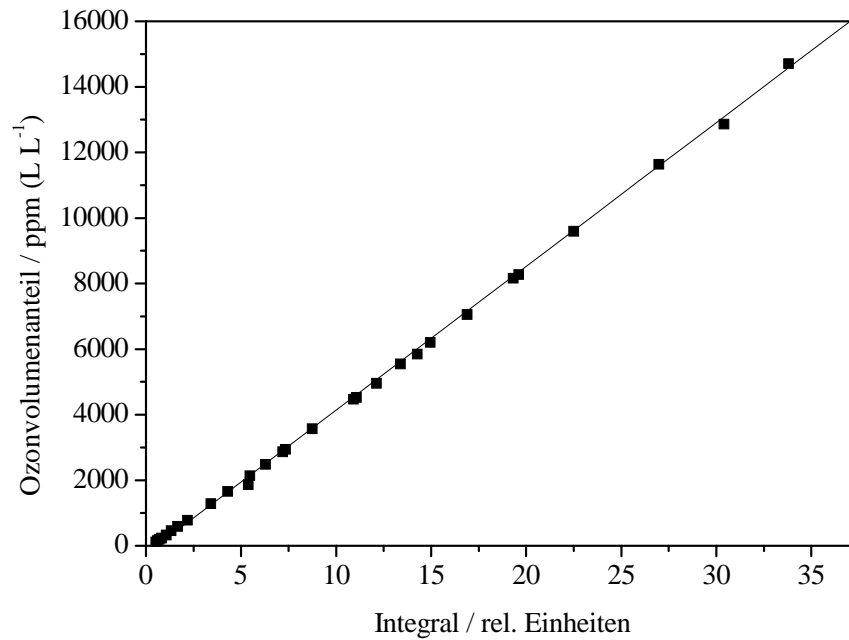


Abb. 3-14: Kalibriergerade für Ozon. Die Geradengleichung lautet: $y = 427 x$, mit y: Ozonvolumenanteil in ppm (L L^{-1}) und x: Integral in rel. Einheiten.

Die unterschiedlichen Ozonvolumenanteile wurden durch Variation des O_2 -Volumenstroms sowie der angelegten Spannung erzeugt. Die so erhaltenen Ozonvolumenanteile sind in Tab. 3-9 aufgeführt.

Tab. 3-9: Ozonvolumenanteil bei unterschiedlichen O₂-Volumenströmen und Spannungen.

Volumenstrom / mL min ⁻¹	Ozonvolumenanteil / ppm (L L ⁻¹) (7 V)	Ozonvolumenanteil / ppm (L L ⁻¹) (9 V)	Ozonvolumenanteil / ppm (L L ⁻¹) (12 V)
29	2869	12860	19240
57	1286	8269	14706
85	777	5846	11633
112	589	4465	9589
140	463	3565	8161
168	324	2937	7058
195	236	2486	6197
223	195	2138	5541
250	163	1868	4952
280	111	1657	4528

Kohlendioxid

Quelle für die Herstellung von Volumenströmen mit verschieden hohen Anteilen an Kohlendioxid war ein Prüfgas mit 941 ppm (L L⁻¹) Kohlendioxid in Stickstoff (CO₂: 4.5, N₂: 5.0, Messer Griesheim). Dieses wurde schrittweise mit kaltvergastem Stickstoff verdünnt und in der Gasmesszelle analysiert. Der Volumenanteil an Kohlendioxid wird über folgenden Ansatz berechnet:

$$\dot{V}_{\text{Prüfgas}} \cdot \varphi_{\text{Kohlendioxid}} + \dot{V}_{\text{Stickstoff}} = (\dot{V}_{\text{Prüfgas}} + \dot{V}_{\text{Stickstoff}}) \cdot \varphi_{\text{Verdünnung}} \quad \text{Gl. 3-1}$$

$$\varphi_{\text{Verdünnung}} = \frac{\dot{V}_{\text{Prüfgas}} \cdot \varphi_{\text{Kohlendioxid}} + \dot{V}_{\text{Stickstoff}}}{\dot{V}_{\text{Prüfgas}} + \dot{V}_{\text{Stickstoff}}} \quad \text{Gl. 3-2}$$

wobei φ der entsprechende Volumenanteil in L L⁻¹ ist.

Zusätzlich wurde ein Prüfgas mit 3000 ppm (L L⁻¹) Kohlendioxid in Stickstoff eingesetzt. Mit dem Standardprogramm für Gasphasen-IR-Messungen (s. S. 56) wurden

die Banden von Kohlendioxid bei 2330 cm^{-1} integriert. Das Ergebnis dieser Kalibrierung ist in Abb. 3-15 dargestellt.

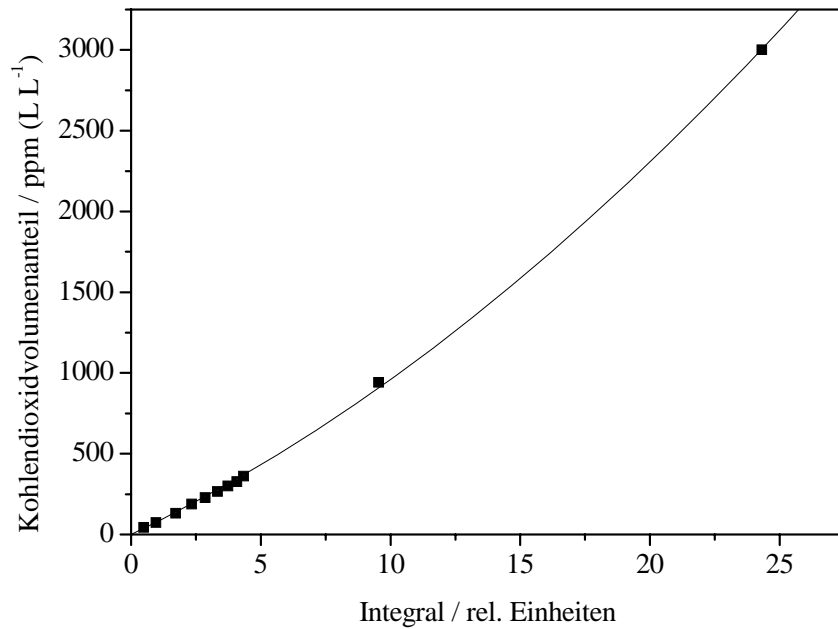


Abb. 3-15: Kalibrierkurve für Kohlendioxid. Die Kurvengleichung lautet: $y = 1,92 x^2 + 76,8 x$, mit y : Kohlendioxidvolumenanteil in ppm (L L^{-1}) und x : Integral in rel. Einheiten.

Die nach Gl. 3-2 berechneten Werte für den Volumenanteil des Kohlendioxids $\varphi_{\text{Verdünnung}}$ sind in Tab. 3-10 gezeigt.

Tab. 3-10: Volumenanteil des Kohlenstoffdioxids in der Gasmischung nach Gl. 3-2.

$\varphi_{\text{Verdünnung}} /$ ppm (L L ⁻¹)	$\dot{V}_{\text{Prüfgas}} /$ mL min ⁻¹	$\varphi_{\text{Kohlendioxid}} /$ ppm (L L ⁻¹)	$\dot{V}_{\text{Stickstoff}} /$ mL min ⁻¹
3001	100	3000	/
941	100	941	/
361	93	941	150
328	80	941	150
300	70	941	150
266	59	941	150
229	48	941	150
188	37	941	150
131	24	941	150
74	13	941	150
43	7	941	150

Kohlenmonoxid

Die Gasmischungen für die Aufnahme der Kalibriergeraden von Kohlenmonoxid wurden durch Verdünnen eines Prüfgases mit 917 ppm (L L⁻¹) Kohlenmonoxid in Stickstoff (CO: 1.8, N₂: 5.0, Messer Griesheim) hergestellt. Mit dem Standardprogramm für Gasphasen-IR-Messungen (s. S. 56) wurden die Banden von Kohlenmonoxid bei 2110 cm⁻¹ integriert. Das Ergebnis dieser Kalibrierung ist in Abb. 3-16 dargestellt.

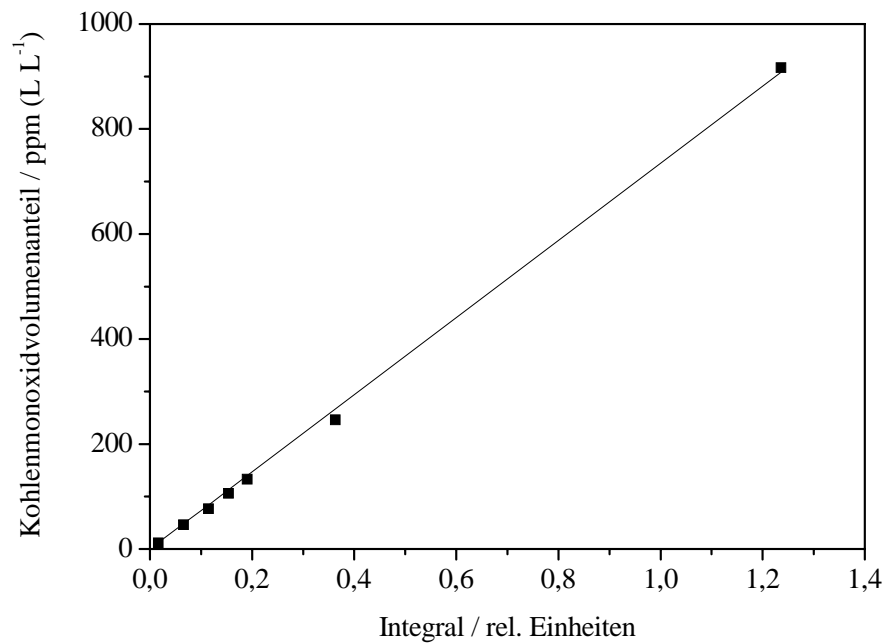


Abb. 3-16: Kalibriergerade für Kohlenmonoxid. Die Geradengleichung lautet: $y = 734 x$, mit y : Kohlenmonoxidvolumenanteil in ppm (L L^{-1}) und x : Integral in rel. Einheiten.

Die nach Gl. 3-2 berechneten Werte für den Volumenanteil des Kohlenmonoxids $\varphi_{\text{Verdünnung}}$ sind in Tab. 3-11 aufgeführt.

Tab. 3-11: Volumenanteil des Kohlenstoffmonoxids in der Gasmischung nach Gl. 3-2.

$\varphi_{\text{Verdünnung}}$ / ppm (L L^{-1})	$\dot{V}_{\text{Prüfgas}}$ / mL min^{-1}	$\varphi_{\text{Kohlenmonoxid}}$ / ppm (L L^{-1})	$\dot{V}_{\text{Stickstoff}}$ / mL min^{-1}
917	23,9	901	/
246	23,9	901	65
133	23,9	901	141
106	18,4	901	141
77	12,9	901	141
46	7,4	901	141
12	1,8	901	141

Wasser

In einem Doppelsättigersystem [Kra 2000] wurde ein Stickstoffstrom mit Wasserdampf bei RT gesättigt. Dieser Volumenstrom wurde mit weiterem Stickstoff verdünnt und in der Gasmesszelle analysiert. Mit dem Standardprogramm für Gasphasen-IR-Messungen (s. S. 56) wurden die Wasserbanden zwischen $1610\text{--}1940\text{ cm}^{-1}$ integriert. Das Ergebnis dieser Kalibrierung ist in Abb. 3-17 dargestellt.

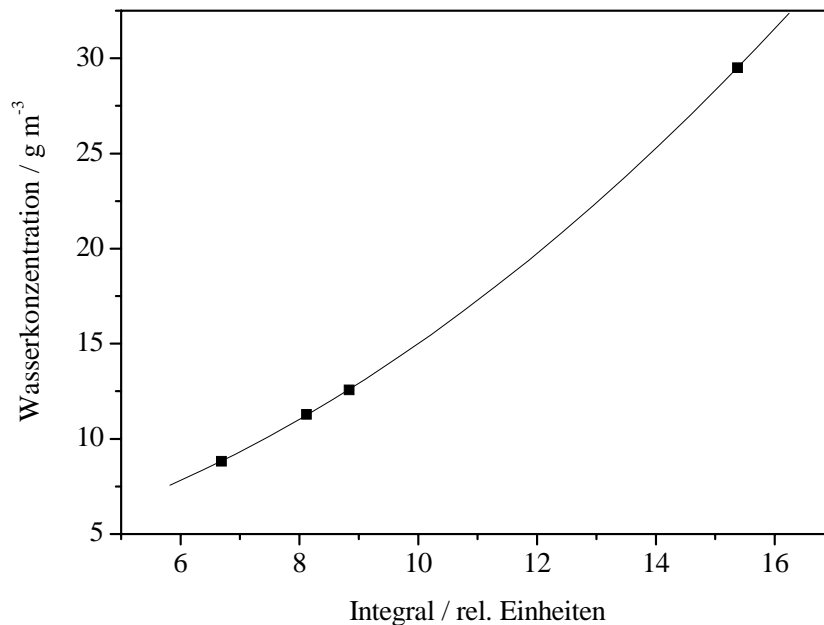


Abb. 3-17: Kalibrierkurve für Wasser. Der Polynomfit der Kurve liefert: $y = 2,79 + 0,26 x + 0,10 x^2$, mit y: Massenanteil von Wasser in g m^{-3} und x: Integral in rel. Einheiten.

3.4.3.2 Messung der IR-aktiven Gase

Bei der in diesem Kapitel beschriebenen Durchführung handelt es sich um ein standardisiertes Messprogramm für die Analyse der IR-aktiven Gase in der Gasmesszelle. IR-aktive Gase wurden bei thermischen Analysen und kinetischen Experimente der Gasphase der Ozonolyse von Carbon Black untersucht. Diese Versuche wurden im Fließbettreaktor durchgeführt. Am Ausgang des Reaktors wurde eine IR-Gasmesszelle angeschlossen, in der die IR-aktiven Gase analysiert wurden. Bei den Experimenten wurden Gasphasenspektren (Abb. 3-18) mit Banden bei

4000 - 3500 cm^{-1} (Wasser), 2340 cm^{-1} (Kohlendioxid), 2140 cm^{-1} (Kohlenmonoxid), 1900 - 1400 cm^{-1} (Wasser) sowie 1050 cm^{-1} (Ozon) ausgewertet.

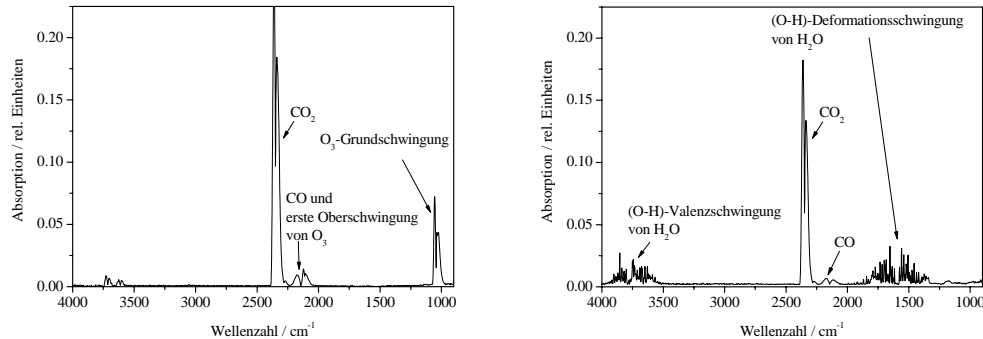


Abb. 3-18: Gasphasenspektrum einer kinetischen Untersuchung der Reaktion von Ozon mit Carbon Black (links) und einer TPD eines oxidierten Gasrußes 1 (rechts).

Jedes einzelne Gasphasen-IR-Spektrum besteht wiederum aus vier kumulierten Spektren mit der Auflösung von 2 cm^{-1} . Für die Aufnahme des Hintergrundspektrums wurde die Gasmesszelle eine halbe Stunde lang mit kaltvergastem Stickstoff gespült. Das Hintergrundspektrum besteht aus 500 kumulierten Spektren.

Bei den kinetischen Untersuchungen der Reaktion von Ozon mit Carbon Black trat das Problem auf, dass sich im IR-Transmissionsspektrum die erste Oberschwingung von Ozon zwischen 2130 - 2080 cm^{-1} und die Grundschwingung des Kohlenmonoxids zwischen 2220 - 2040 cm^{-1} überlagern (Abb. 3-18). Dieses Problem wurde mit einer automatisierten Bandenanpassung (s. S. 76) gelöst. Hierzu wurden die Absorptionsbanden von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser, Ozon sowie die erste Oberschwingung von Ozon jeweils mit Gaußfunktionen simuliert:

$$y_{\text{sim}} = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{w_i \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot \exp\left(-\frac{2(k - \tilde{\nu}_{0,i})^2}{w_i^2}\right) \quad \text{Gl. 3-3}$$

mit

$i = 1, 2, \dots, n$ Gaußfunktionen

$k = \tilde{\nu}_1 \dots \tilde{\nu}_2$ (Wellenzahlenbereich der Modellierung)

A_i = Fläche unter der Gaußfunktion

w_i = Halbwertsbreite

$\tilde{v}_{0,i}$ = Peakzentrum der i-ten Gaußfunktion.

Die Lage des Peakzentrums sowie die Halbwertsbreite der Gaußfunktionen für Ozon, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser sind im Anhang aufgeführt (s. Kapitel 9.2).

3.5 Fließbett-IR-Apparatur

Im Fließbettreaktor wurden sowohl temperaturprogrammierte Desorptionen als auch die Ozonolyse von Carbon Black untersucht. Durch die an die Apparatur gekoppelte IR-Gasmesszelle besitzt der Aufbau gegenüber der Minireaktor-MS-Apparatur den Vorteil einer niedrigeren Nachweisgrenze für Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Ozon.



Abb. 3-19: Fließbettreaktor, Mittelteil (links) und Mittelteil mit Boden und Deckel (rechts).

Der Fließbettreaktor ist aus Edelstahl angefertigt und besteht aus einem Boden, einem Mittelteil und einem Deckel (Abb. 3-19). Der Boden besitzt einen 1/8 " Swagelok-Anschluss für den Reaktionsgaseinlass. Durch zwei 1/16 " Swagelok-Anschlüsse können Thermoelemente in verschiedenen Positionen des Fließbettreaktors zur Temperaturmessung eingebracht werden. Das Mittelstück wurde aus einem (7,0 x 7,0 x 5,0) cm großen Quader aus Edelstahl angefertigt. In die Mitte des Quaders wurde ein Durchgang des Durchmessers 4,0 cm gebohrt, der, abgeschlossen mit dem Boden und dem Deckel, den Reaktionsraum darstellt. An den Ecken befinden sich Bohrungen von 1,0 cm Durchmesser für Heizpatronen. Mit ihnen kann der Fließbettreaktor auf 500 °C beheizt werden. Zwei Kupferdichtungen mit dem Radius von 4,5 cm und der Dicke von 1,0 cm befinden sich in zwei Aussparungen des

Grundkörpers und dichten den Reaktor ab. Der Deckel besitzt einen 1/8 “ Swagelok-Anschluss für den Reaktionsgasauslass. Am Gasauslass des Deckels ist die IR-Gasmesszelle angeschlossen. Durch einen 1/16 “ Swagelok-Anschluss kann ein Thermoelement in der Festkörperschüttung platziert werden. Mit diesem Thermoelement wird die Reaktionstemperatur mit einem Temperaturregler (Lc5-E, Julabo) eingestellt. Zwei Glasfaserfilter (GF50, Schleicher und Schuell) zwischen Boden und Grundkörper bzw. Grundkörper und Deckel verhindern den Austritt von Feststoffteilchen aus dem Reaktionsraum in die Ab- und Zuleitung.

3.5.1 Durchführung

Bilanzierung der Ozonolyse

Für die Versuche wurden Proben des Gasrußes 1 in den Fließbettreaktor eingewogen, der geschlossene Fließbettreaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufgeheizt und mit 132 mL min^{-1} kaltvergastem Stickstoff 45 min lang gespült. Der Ozonisator erwärmt sich während des Betriebs auf ca. 44°C . Dieser Vorgang benötigt eine halbe Stunde. Erst dann ist die Ozonkapazität konstant. Deshalb wird während des Spülens des Fließbettreaktors der Ozonisator mit 168 mL min^{-1} Sauerstoff betrieben. Das Ozon/Sauerstoffgemisch wird über den Bypass in die Abluft geführt. Die Ozonolyse wurde mit einem Sauerstoffstrom von 140 mL min^{-1} und $8500 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$ Ozon bei einer Temperatur von 50°C durchgeführt. Die beiden, in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Experimente wurden mit jeweils 400 mg Substanz bei unterschiedlichen Reaktionszeiten von 90 und 600 min durchgeführt.

Reaktionspfade des Ozons - oxidative Modifizierung vs. Ozonzersetzung

In diesen Experimenten wurde die Gasphase der Reaktion von Ozon mit dem Gasruß 1 in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur, des Ozonvolumenanteils sowie der unterschiedlichen Einwaage an Probenmaterial untersucht. Eine wichtige physikalische Größe ist die Oberfläche von Carbon Black. Deren Einfluss auf die Reaktion wurde durch kinetische Untersuchungen der Gasruße 1, 2 und 3 sowie der Furnaceruße 1 und 2 untersucht.

Die Versuchsdurchführung entspricht der im vorherigen Abschnitt „Bilanzierung der Ozonolyse“ beschriebenen. Abweichend von dieser Beschreibung wurden nach der Spülzeit ein Gasgemisch von 132 mL min^{-1} Stickstoff und 168 mL min^{-1} Ozon/Sauerstoff für die Ozonolyse eingesetzt. Diese Prozedur der Ozonolyse wurde bei

allen kinetischen Untersuchungen angewandt. Die folgenden Tabellen 3-13 bis 3-18 enthalten die Parameter, die von der oben Vorgehensweise abweichen.

Variation der Reaktionstemperatur

Mit dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Ozonolyse des Gasrußes 1 untersucht. Hierzu wurde die Reaktionstemperatur in einem Bereich von 40 - 65 °C variiert. Die Parameter der Reaktion stehen in Tab. 3-12.

Tab. 3-12: Variation der Reaktionstemperatur der Ozonolyse des Gasrußes 1.

Einwaage / mg	Temperatur / °C	Ozonvolumenanteil / ppm (L L ⁻¹)	Reaktionszeit / min
400,1	40	4190	207
400,1	45	4340	208
399,9	50	4410	210
400,1	55	4300	210
400,4	60	4260	208
400,3	65	4530	208

Variation des Ozonvolumenanteils

Zur Untersuchung des Einflusses des Ozonvolumenanteils auf die Reaktion wurden drei Versuchsreihen bei einer Reaktionstemperatur von 40, 50 und 60 °C mit jeweils drei Experimenten bei unterschiedlichem Ozonvolumenanteil durchgeführt (Tab. 3-13 bis Tab. 3-15).

Tab. 3-13: Variation des Ozonvolumenanteils der Ozonolyse des Gasrußes 1 bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C.

Einwaage / mg	Ozonvolumenanteil / ppm (L L ⁻¹)	Reaktionszeit / min
400,3	2330	208
400,5	3560	208
400,1	4190	207

Tab. 3-14: Variation des Ozonvolumenanteils der Ozonolyse des Gasrußes 1 bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C.

Einwaage / mg	Ozonvolumenanteil / ppm (L L ⁻¹)	Reaktionszeit / min
400,2	2320	208
400,4	3580	203
399,9	4410	210

Tab. 3-15: Variation des Ozonvolumenanteils der Ozonolyse des Gasrußes 1 bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C.

Einwaage / mg	Ozonvolumenanteil /p pm (L L ⁻¹)	Reaktionszeit / min
400,2	2630	210
400,2	3580	208
400,4	4260	208

Variation der Einwaage des Gasrußes 1

Die Einwaage des Gasrußes 1 wurde in sechs Versuchen zwischen 250 und 600 mg variiert (Tab. 3-16).

Tab. 3-16: Variation der Einwaage von Carbon Black der Ozonolyse des Gasrußes 1.

Einwaage / mg	Temperatur / °C	Ozonvolumenanteil / ppm (L L ⁻¹)	Reaktionszeit / min
250,0	50	4110	208
300,9	50	4350	255
350,5	50	4180	208
399,9	50	4410	210
500,3	50	4370	271
600,5	50	4450	210

Variation der Carbon Black Proben

Der Einfluss von unterschiedlichen Carbon-Black-Sorten und -Klassen auf die Reaktion mit Ozon wurde mit den folgenden Experimenten untersucht (Tab. 3-17).

Tab. 3-17: Kinetisch Untersuchungen von verschiedenen Carbon Black Proben bei 50 °C.

Probenmaterial	Einwaage / mg	Ozonvolumenanteil / ppm (L L ⁻¹)	Reaktionszeit / min
Gasruß 1	300,9	4350	255
Gasruß 2	299,2	4360	206
Gasruß 3	299,0	4380	216
Furnaceruß 1	300,9	4480	205
Furnaceruß 2	300,0	4450	141

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Temperaturstabilität der Adsorbate auf Carbon Black

Die mittels TPD bestimmten Desorptionstemperaturen sowie die gasförmigen Desorbate der Oberflächengruppen auf Carbon Black können als Präindikatoren zur Bestimmung von deren chemischer Natur herangezogen werden. Zusätzlich können durch die Integration der Massensignale der Desorbate die Oberflächengruppen quantitative erfasst werden. Für die TPD des unbehandelten Gasrußes 1 wurden die Massen von 17 u bzw. 18 u (Wasser), 28 u (Kohlenmonoxid), 44 u (Kohlendioxid) sowie 48 u und 64 u (SO_2) gefunden. Die Desorption von SO_2 wird der Zersetzung von Sulfaten zugeschrieben. Die Sulfate entstehen während der industriellen Herstellung durch Oxidation des im eingesetzten Rohstoff (Steinkohleteerdestillat) enthaltenen Schwefels. Sie werden durch Ozon nicht oxidiert und finden deshalb in dieser Arbeit keine weitere Beachtung.

Durch eine oxidative Nachbehandlung werden neue Oberflächengruppen auf Carbon Black eingeführt. Daraus resultiert eine im Vergleich zum Urruß vermehrte Freisetzung von H_2O , CO und CO_2 während der TPD. Die Verläufe der Massensignale für 18 u (Wasser), 28 u (Kohlenmonoxid) sowie 44 u (Kohlendioxid) sind für den Urruß und den mit Ozon nachoxidierten Gasruß 1 in Abb. 4-1 dargestellt.

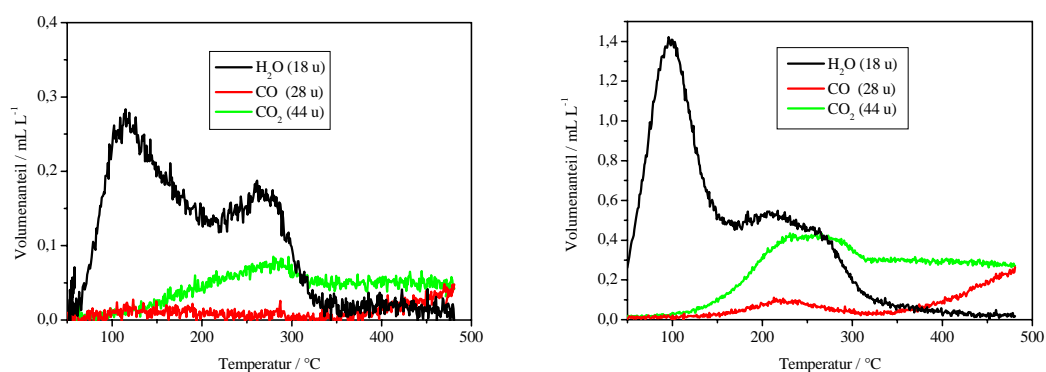


Abb. 4-1: Volumenanteil von H_2O , CO und CO_2 im Massenspektrum der Minireaktor-MS-Anordnung bei der TPD des Urrußes (links) und des oxidierten Gasrußes 1 (rechts), Volumenstrom = 20 mL min^{-1} Ar/He, Heizrate = 10 K min^{-1} , Einwaage = 100 mg.

Der Urruß wurde nach dem Gasrußverfahren der Degussa AG hergestellt. Mit diesem erhält man Carbon Black, das herstellungsbedingt schon einen geringen Anteil an Oberflächengruppen besitzt. Nach der Elementaranalyse des Urrußes beträgt der Massenanteil von C: 92,8 %, O: 6,1 %, H: 0,9 % und N: 0,2 %. Der Sauerstoff liegt in Form von Oberflächengruppen vor, weshalb während der TPD des Urrußes Desorbate entstehen. Der Verlauf des Wassersignals in der TPD des Urrußes zeigt zwei Maxima. Das erste Maximum bei 105 °C stammt von physisorbiertem Wasser. Für das zweite Maximum bei einer Temperatur von 260 °C gibt es zwei Erklärungen. Zum einen könnte es sich um Wasser aus Poren handeln, welches erst bei höheren Temperaturen desorbiert. Zum anderen könnte es Wasser aus Kondensationsreaktionen sein (z. B. Bildung eines Anhydrids durch Kondensation von zwei Carbonsäuregruppen). Kohlendioxid wird ab etwa 100 °C freigesetzt. Einem Maximum des Massensignals bei 260 °C folgt ein Plateau bis 500 °C. Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Desorptionsprozesse lassen auf eine Zersetzung von unterschiedlichen Carboxylgruppen schließen. In diesem Temperaturbereich desorbieren Carbonsäuren, Anhydride und Lactone. Eine Desorption von Kohlenmonoxid aus z. B. Carbonylgruppen und Phenolen wurde erst oberhalb von 400 °C beobachtet.

Durch die oxidative Nachbehandlung des Gasrußes 1 wurden neue Sauerstoffoberflächengruppen eingeführt. Aus diesem Grund ist die Probe polarer und kann mehr Wasser an der Oberfläche binden. Das Wassersignal ist deshalb intensiver als bei der nicht oxidierten Probe. Das erste Peakmaximum des Wassers liegt bei 100 °C und damit um 5 °C niedriger als beim Urruß. Es folgt ein breites Wassersignal von 180 bis 300 °C, das aus mindestens zwei Peaks mit Maxima bei 210 und 260 °C besteht. Letzteres wurde auch schon bei den TPD-Experimenten des Urrußes beobachtet. Das neue Maximum bei 210 °C lässt auf eine weitere Kondensationsreaktion schließen. Bei 230 °C befinden sich Maxima der Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Signale. Diese werden wie folgt gedeutet. Durch eine Kondensation zweier Carbonsäuregruppen bei 210 °C im trockenen Stickstoffstrom entsteht ein Anhydrid. Dieses zerfällt zwischen 230-300 °C zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid [Ota 1993, Jol 2000]. Das Kohlendioxidsignal hat eine deutliche Schulter bei 300 °C und verläuft ab 310 °C parallel zur Abszisse. Diese Überlagerung spricht für die Desorption von Carboxylgruppen mit unterschiedlicher chemischer Natur. Die CO-Freisetzung ab 350 °C zeigt den Beginn der Zersetzung der Carbonylgruppen.

Zusammenfassung

Die temperaturprogrammierte Desorption ist eine schnelle Analysenmethode deren Ergebnisse als Präindikatoren zur Bestimmung der chemischen Natur der Oberflächengruppen von Carbon Black herangezogen werden können. Aufgrund der durch eine oxidative Nachbehandlung eingeführten Oberflächengruppen sind in den Thermogrammen des oxidierten Gasrußes 1 die Massensignale von Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid höher als die des Urrußes. Unterschiedliche Maxima und Schultern in den Kurvenverläufen lassen auf die Desorption von Oberflächengruppen mit unterschiedlicher chemischer Natur schließen.

4.2 Qualitative und quantitative IR-Spektroskopie an Carbon Black

4.2.1 IR-Spektroskopie an Carbon Black

Aufgrund der charakteristischen Absorption von IR-Strahlen durch Oberflächengruppen auf Carbon Black ist die IR-Spektroskopie für diese eine geeignete Nachweismethode. Die Carbon Black Matrix selbst besitzt eine hohe Eigenabsorption im Infrarot-Bereich. Aus diesem Grund kann die herkömmliche Transmissionspektroskopie nur unter großer Anstrengung durchgeführt werden (z. B. durch hohe Verdünnungen im KBr-Pressling [Ros 1987, Sah 2001]). Eine andere geeignete IR-Methode für die Untersuchung von funktionellen Gruppen auf Festkörpern ist die Diffuse-Reflexion-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) [Yat 2001]. Ein Beispiel für die DRIFT-Spektroskopie an Carbon Black ist in Abb. 4-2 in Form von DRIFT-Spektren eines nicht oxidierten und oxidierten Gasrußes 1 dargestellt.

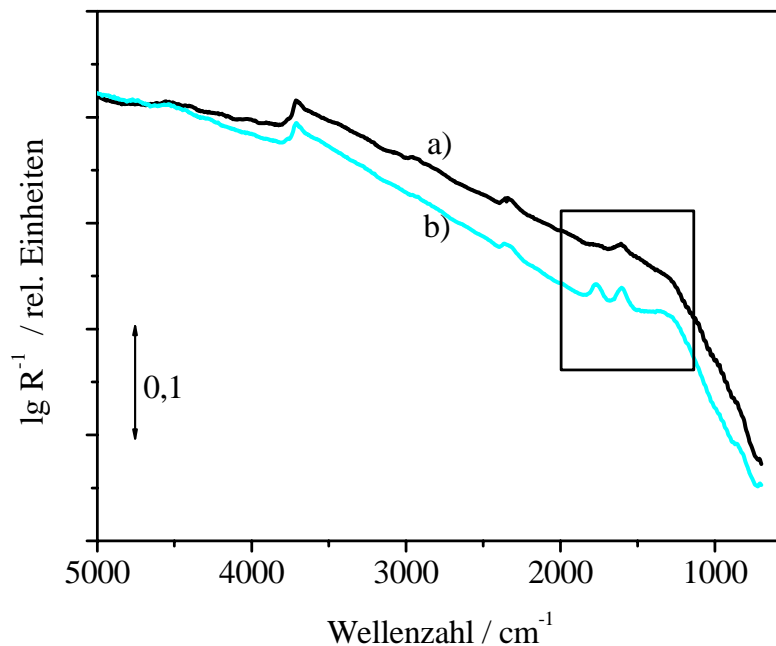


Abb. 4-2: DRIFT-Spektren eines a) nicht oxidierten und eines b) oxidierten Gasrußes 1. Die Spektren wurden gegen KBr als Referenz unter kaltvergastem Stickstoff aufgenommen.

Große Unterschiede zwischen dem DRIFT-Spektrum des Urrußes und des oxidierten Gasrußes 1 existieren im Bereich der Wellenzahlen von $2000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Dies ist der Absorptionsbereich der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen. Die breiten, sich zum Teil überlagernden Absorptionsbanden sind ein Indiz für unterschiedliche Oberflächengruppen. Dies wird anhand der DRIFT-Spektren von unterschiedlich hoch oxidierten Gasrußen 1 in Abb. 4-3 deutlich.

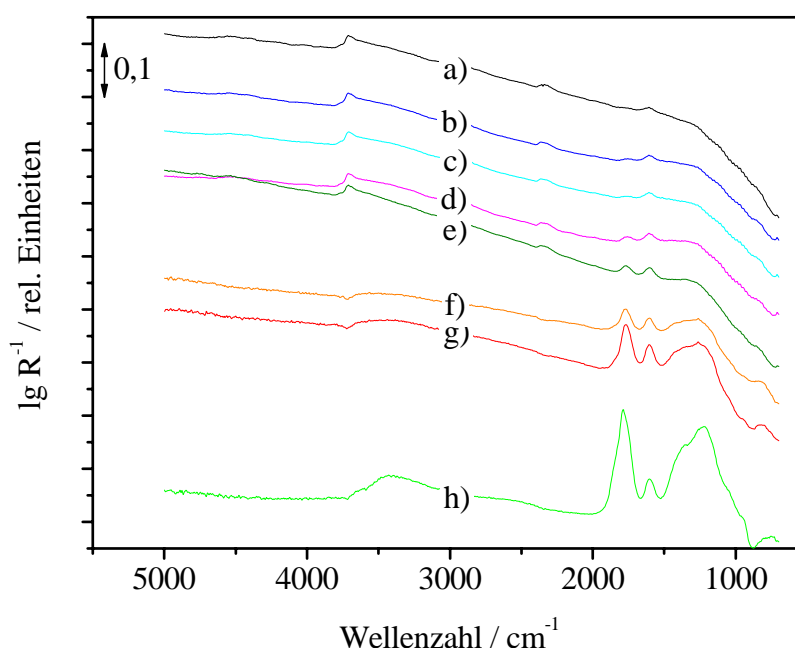


Abb. 4-3: DRIFT-Spektren eines a) nicht oxidierten Gasrußes 1 und verschieden hoch oxidierten Gasruße 1 b) bis h). Die Elementaranalysen der Gasruße 1 a) bis h) sind in Tab. 4-1 zusammengefasst. Die Spektren wurden gegen KBr als Referenz unter kaltvergastem Stickstoff aufgenommen.

Der unbehandelte Gasruß 1 a) besitzt, bedingt durch den Herstellungsprozess, Oberflächengruppen. Die deutliche Absorptionsbande bei 1605 cm^{-1} stammt nach Boehm von einer aromatischen C=C-Schwingung, die durch eine induzierte Asymmetrie einer benachbarte Carbonylgruppe IR-aktiviert ist [Boe 2002, Fan 1993]. Neben den Carbonylgruppen werden auch Carboxylgruppen (z. B. Carbonsäuren oder Lactone) gebildet, deren Absorptionsbanden zwischen $1760 - 1850 \text{ cm}^{-1}$ ebenfalls mit steigendem Oxidationsgrad (Tab. 4-1) an Intensität zunehmen. Im Spektrum des hoch

oxidierten Gasrußes 1 h) ist deutlich zu erkennen, dass sich einzelne Absorptionsbanden überlagern. Dies erschwert die Interpretation der DRIFT-Spektren. Die Banden im Bereich von $1429 - 1122 \text{ cm}^{-1}$ sind weniger diagnostisch wertvoll. Aus diesem Grund werden sie in dieser Arbeit nicht diskutiert.

Tab. 4-1: Elementaranalysen des nicht oxidierten Gasrußes 1 a) und von unterschiedlich hoch oxidierten Gasrußen 1 b) bis h). Die DRIFT-Spektren der Gasruße 1 a) bis h) sind in Abb. 4-3 dargestellt. Der Rest zu 100 wird als Sauerstoff angenommen.

	C / % (g g^{-1})	H / % (g g^{-1})	N / % (g g^{-1})
a) unbehandelter Gasruß 1	92,8	0,9	0,2
b) oxidiertes Gasruß 1	90,6	0,9	0,3
c) oxidiertes Gasruß 1	90,5	0,8	0,4
d) oxidiertes Gasruß 1	87,0	0,8	0,5
e) oxidiertes Gasruß 1	84,3	1,0	0,2
f) oxidiertes Gasruß 1	76,8	1,2	0,4
g) oxidiertes Gasruß 1	72,3	1,4	0,4
h) oxidiertes Gasruß 1	65,5	1,6	0,1

Durch die Überlagerung der Absorptionsbanden ist eine Zuordnung zu Oberflächengruppen schwierig. Hier ist die Kombination von TPD und DRIFTS eine wertvolle Methode, um die chemische Natur der Oberflächengruppen zu untersuchen. Bei dieser Methode wird eine Probe des oxidierten Gasrußes 1 bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt (z. B. 500°C). Von der getemperten Probe wird anschließend bei Zimmertemperatur ein DRIFT-Spektrum aufgenommen. In Folge der thermischen Zersetzung der Oberflächengruppen resultieren Intensitäts-Abnahmen der Absorptionsbanden im Vergleich zum Urruß.

In einem ersten Übersichtsversuch wurden Proben eines oxidierten Gasrußes 1 (Probe e) Tab. 4-1) in einer TG/DTA-Apparatur getempert. In dieser Apparatur kann die Probe bis 950°C unter Inertgas erhitzt werden. In die Probenhalter der TG/DTA-Apparatur können nur 4 mg Gasruß 1 eingewogen werden. Für die Aufnahme der DRIFT-Spektren werden aber 80 mg Substanz benötigt. Deshalb wurden die Proben vor der Aufnahme des DRIFT-Spektrums mit KBr verdünnt (Probe : KBr = 1:311 (g g^{-1})). Die DRIFT-

Spektren der in der TG/DTA-Apparatur bei unterschiedlich hohen Temperaturen behandelten Proben b) bis l) des oxidierten Gasruß 1 sind in

Abb. 4-4 dargestellt.

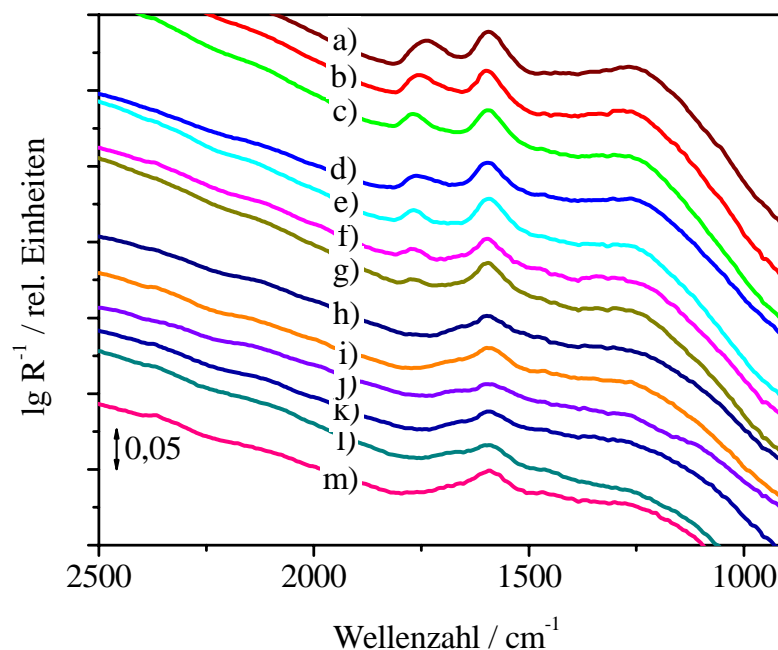


Abb. 4-4: DRIFT-Spektren des oxidierten Gasruß 1 in Abhängigkeit der Temperatur: a) RT b) 100 °C, c) 200 °C, d) 275 °C, e) 300 °C, f) 400 °C, g) 500 °C, h) 600 °C, i) 700 °C, j) 800 °C, k) 900 °C und l) 950 °C sowie des nicht oxidierten Gasrußes 1 m). Jeweils 4 mg der Proben b) bis l) des oxidierten Gasrußes 1 wurden in einer TG/DTA-Apparatur unter Inertgas mit einer Heizrate von $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ getempert. Die Proben wurden für die Aufnahme der DRIFT-Spektren anschließend mit KBr verdünnt (Probe : KBr = 1:311 (g g^{-1})). Die Spektren wurden gegen KBr als Referenz unter kaltvergastem Stickstoff aufgenommen.

In

Abb. 4-4 ist zu erkennen, dass bei Temperaturen von 100 bis 500 °C Oberflächengruppen zersetzt werden, deren Absorption in den DRIFT-Spektren bei 1700 - 1800 cm^{-1} liegt (Spektren b) bis g)). In den TPD-Experimenten ist dies der Bereich der CO_2 -Freisetzung. Danach handelt es sich bei der Absorptionsbande um C=O-Schwingungen von Carbonsäure-, Lacton- bzw. Anhydrid-Gruppen. Die Bande bei 1600 cm^{-1} stammt von einer aromatischen C=C-Schwingung. Die Intensität dieser

Bande nimmt in den DRIFT-Spektren der bei 400-950 °C getemperten Proben ab (Spektren f) bis l)). Die aus mehreren Banden überlagerte breite Absorption bei 1200 cm^{-1} kann von der C-O Valenzschwingung von Alkoholen, Ethern, Carbonsäuren und Estern stammen. Sie nimmt bei allen getemperten Proben ab. Da Carbonsäuregruppen bei Temperaturen über 500 °C schon vollständig desorbiert sind, ist dies ein Hinweis auf Oberflächengruppen wie Alkohole/Phenole bzw. Ether, deren Zersetzungstemperatur oberhalb von 600 °C liegt.

Zusammenfassung

Die Oxidation von Carbon Black mit Ozon führt zur Bildung von Oberflächengruppen, die mittels DRIFT-Spektroskopie analysiert werden können. Die Banden der Oberflächengruppen sind breit und überlagern sich, was sowohl die qualitative als auch die quantitative Auswertung erschwert. Die in diesem Kapitel erstmals beschriebene Kombination aus TPD und DRIFTS ist eine geeignete Methode für die Untersuchung der chemischen Natur der Oberflächengruppen auf Carbon Black. Durch TPD-Experimente desorbieren Oberflächengruppen als H_2O , CO und CO_2 . Die Desorptionstemperatur und die Desorptionsgase dienen als Präindikationen der chemischen Natur der Oberflächengruppen. In den DRIFT-Spektren fehlen nun die charakteristischen Absorption der desorbierten Oberflächengruppe und geben so einen weiteren Hinweis auf deren chemischen Natur.

4.2.2 Qualitative Zuordnung der Oberflächengruppen

Im vorherigen Abschnitt wurde das große Potenzial der Kombination aus TPD und DRIFTS für die Analyse der Oberflächengruppen auf Carbon Black beschrieben. Die TPD-Experimente wurden in einer TG/DTA-Apparatur durchgeführt. Mit diesem Versuchsaufbau ist es aber nicht möglich, die gasförmigen Desorbate zu analysieren. Um diesen Nachteil zu beheben, wurden Proben eines oxidierten Gasruß 1 im Fließbett getempert und die Desorbate mittels Gasphasen-IR-Spektroskopie analysiert. Die abgekühlten Proben wurden anschließend mittels DRIFTS untersucht. Hierbei wurden als Referenzmaterialien sowohl KBr als auch der nicht oxidierte Gasruß 1 eingesetzt. Durch die Verwendung des nicht oxidierten Gasruß 1 als Referenz werden die Absorptionsbanden deutlicher hervorgehoben (Abb. 4-5).

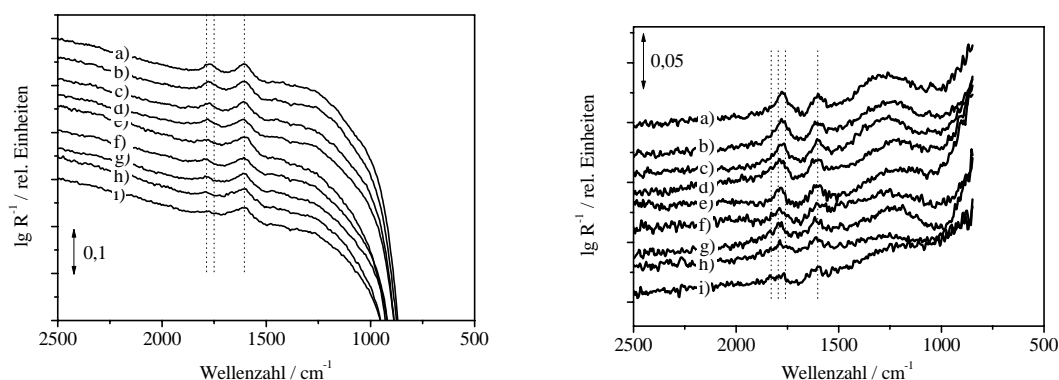


Abb. 4-5: DRIFT-Spektren verschiedener Proben eines oxidierten Gasruß 1 a) bis i). Die Spektren wurden gegen KBr (linke Spektren) bzw. den nicht oxidierten Gasruß 1 (rechte Spektren) als Referenz unter kaltvergastem Stickstoff aufgenommen. Jeweils 1000 mg eines oxidierten Gasrußes 1 wurden im Fließbettreaktor unter Inertgas mit einer Heizrate von $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ bis zu folgenden Endtemperaturen getempert: a) 100 °C, b) 150 °C, c) 200 °C, d) 250 °C, e) 300 °C, f) 350 °C, g) 400 °C, h) 450 °C, und i) 500 °C.

Die Proben a) bis i) in Abb. 4-5 wurden im Fließbettreaktor bis zu unterschiedlichen Temperaturen getempert. Das bei diesen Temperaturen freigesetzte CO_2 und CO wurde in einer Gasmesszelle mittels IR-Spektroskopie analysiert. Die Ergebnisse dieser thermischen Analysen sind im Thermogramm in Abb. 4-6 aufgetragen. Hier ist deutlich die große Freisetzung von CO_2 bei der bis zu einer Temperatur von 400 °C getemperten Probe zu erkennen. In den entsprechenden DRIFT-Spektren a) bis g) nehmen die Intensitäten der Absorptionsbanden bei 1700 - 1800 cm^{-1} und 1100 - 1400 cm^{-1} ab. Letztere sind weniger diagnostisch wertvoll und werden aus diesem Grund nicht weiter diskutiert. Zu den Oberflächengruppen die im Bereich von 1700 - 1800 cm^{-1} Absorptionsbanden besitzen und bei einer thermischen Analyse CO_2 freisetzen gehören Anhydride (1740 - 1880 cm^{-1}), Lactone (1675 - 1790 cm^{-1}) und Carbonsäuren (1665 - 1760 cm^{-1}) (Tab. 9-1). Nach Otake zersetzen sich Anhydride unter Freisetzung von CO_2 und CO in einem Temperaturbereich von 350 - 400 °C [Ota 1993]. Dies könnte die Desorption von CO bei in diesem Temperaturbereich getemperten Proben erklären. Erhebliche Mengen an CO werden bei thermischen Analysen mit Temperaturen oberhalb von 400 °C beobachtet. Dieses CO stammt von Oberflächengruppen wie Carbonylen, Phenolen, Ethern oder Alkoholen

(Tab. 9-1, S. 176). In den DRIFT-Spektren h) und i) der bei 400 bis 500 °C getemperten Proben nehmen die Intensitäten der Absorptionsbanden bei 1605 cm⁻¹ sowie bei 1100 - 1400 cm⁻¹ ab. Eine Erklärung für die Abnahme der Intensität der Absorptionsbande bei 1605 cm⁻¹ geben Boehme und Fanning in ihren Veröffentlichungen [Boe 2002, Fan 1993]. Danach stammen diese Absorptionsbanden von aromatischen C=C-Schwingung, die durch eine induzierte Asymmetrie einer benachbarten Carbonylgruppe IR-aktiviert sind. Um diese Aussage zu prüfen, wurden Ozonolysen mit ¹⁸O₃ durchgeführt.

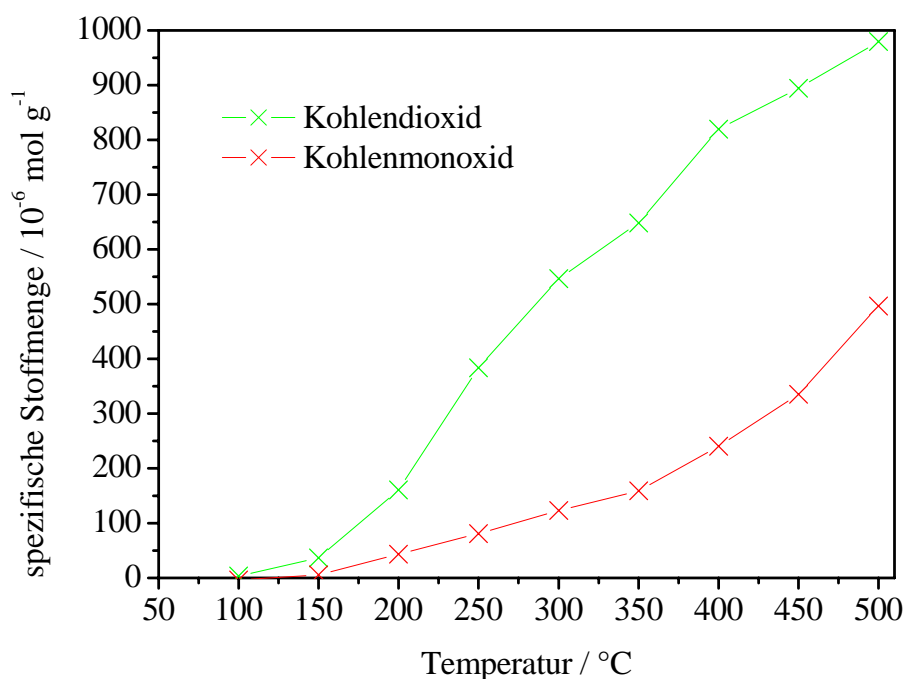


Abb. 4-6: Ergebnisse der TPD der Proben a) bis i) aus Abb. 4-5.

Ozonolyse mit ¹⁸O₃

Für die ¹⁸O-Experimente wurde nicht der Gasruß 1 benutzt. Dieser besitzt aufgrund des Herstellungsprozesses schon viele Oberflächengruppen, was die Auswertung der Ergebnisse der ¹⁸O-Experimente erschweren könnte. Aus diesem Grund wurde der Furnaceruß 2 mit einer großen Oberfläche und geringen Anzahl an Oberflächengruppen verwendet. Es wurde ein Experiment mit ¹⁸O₃ sowie ein Experiment mit ¹⁶O₃ unter ansonsten gleichen Bedingungen durchgeführt. Der Furnaceruß wurde im Vakuum

getrocknet und anschließend mit $^{18}\text{O}_3$ bzw. $^{16}\text{O}_3$ behandelt. Von beiden Proben wurden DRIFT-Spektren (Abb. 4-7) aufgenommen und die Banden mit Lorentzfunktionen angepasst.

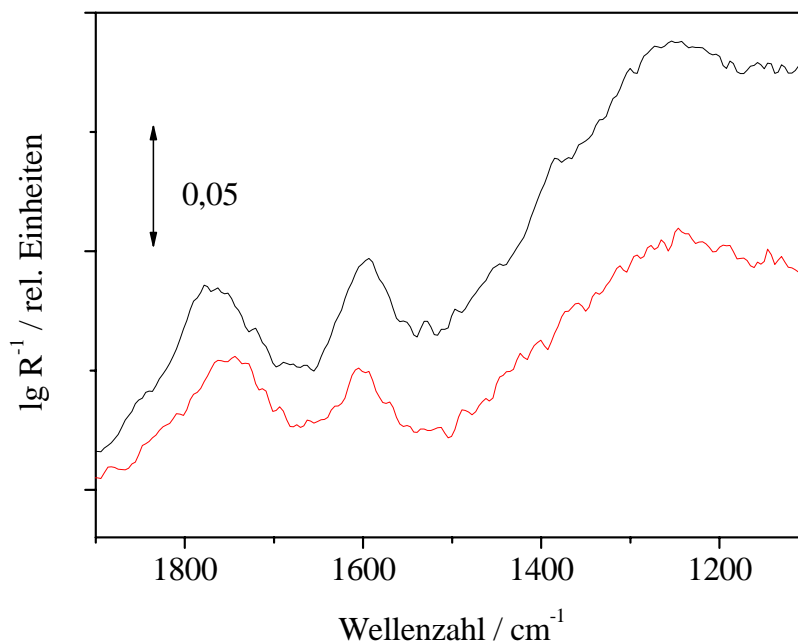


Abb. 4-7: DRIFT-Spektren des mit $^{16}\text{O}_3$ (schwarzes Spektrum) und $^{18}\text{O}_3$ (rotes Spektrum) behandelten Furnacerußes.

Die Entfaltung der DRIFTS-Banden aus Abb. 4-7 liefert die Peakzentren $\tilde{\nu}$ in Tab. 4-2.

Tab. 4-2: Experimentell bestimmte Lage des Peakzentrums der $\text{C}=\text{}^{16}\text{O}$ - und $\text{C}=\text{}^{18}\text{O}$ -Banden.

Wellenzahl $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} unter $^{16}\text{O}_3$	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} unter $^{18}\text{O}_3$	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} $\text{C}=\text{}^{18}\text{O}$ berechnete Werte
1598	1602	1559
1752	1731	1709
1792	1765	1748
1850	1805	1805

Die Verschiebung der Schwingungsfrequenz ν der $\text{C}=\text{}^{16}\text{O}$ und $\text{C}=\text{}^{18}\text{O}$ in den DRIFT-Spektren lassen Rückschlüsse auf die chemische Natur der Oberflächengruppen zu. Die Schwingungsfrequenz ν hängt von der Kraftkonstante k und der reduzierten Masse μ wie folgt ab:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Für den Unterschied der Schwingung von $\text{C}=\text{}^{16}\text{O}$ und $\text{C}=\text{}^{18}\text{O}$ gilt dann:

$$\frac{\nu_{\text{C}^{16}\text{O}}}{\nu_{\text{C}^{18}\text{O}}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{\mu_{\text{C}^{16}\text{O}}}}}{\sqrt{\frac{1}{\mu_{\text{C}^{18}\text{O}}}}} = 1,025 \quad \text{Gl. 4-2}$$

mit $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$ folgt:

$$\tilde{\nu}_{\text{C}^{16}\text{O}} = 1,025 \cdot \tilde{\nu}_{\text{C}^{18}\text{O}} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Für die Banden bei 1759, 1794 und 1837 cm^{-1} resultieren Verschiebungen der Wellenzahlen von 21 bis 45 cm^{-1} zwischen den $\text{C}=\text{}^{16}\text{O}$ und $\text{C}=\text{}^{18}\text{O}$ -Schwingungen. Diese Größenordnung ist mit den nach Gl. 4-3 berechneten Werten konsistent. Die Bande bei 1605 cm^{-1} zeigt zwischen den $^{18}\text{O}_3$ und $^{16}\text{O}_3$ -Experimenten keine Verschiebung. Dieses Strukturelement trägt kein O und wird einer polarisierten $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung zugeordnet.

Zusammenfassung

Anhand der Kombination von TPD und DRIFT-Spektroskopie können die Absorptionsbanden in den DRIFT-Spektren zwischen 1665 - 1880 cm^{-1} Oberflächengruppen zugeordnet werden, die bis zu einer Temperatur von 400 °C Kohlendioxid freisetzen. Durch den Vergleich mit den Daten in Tab. 9-1 können die Absorptionsbanden Anhydriden (1740 - 1880 cm^{-1}), Lactonen (1675 - 1790 cm^{-1}) und Carbonsäuren (1665 - 1760 cm^{-1}) zugeordnet werden. Basierend auf den

Isotopenexperimenten mit $^{18}\text{O}_3$ wurde nachgewiesen, dass die Absorptionsbande bei 1605 cm^{-1} von aromatischen C=C-Schwingung stammt.

4.2.3 Quantifizierung mittels DRIFTS

Mittels DRIFT-Spektroskopie wurden Oberflächengruppen auf dem Gasruß 1 anhand ihrer charakteristischen Absorptionsbanden identifiziert. Die Interpretation der DRIFTS-Banden ist aufgrund sich überlagernder breiter Peaks mit geringer Intensität schwierig. Mit einem für diese Arbeit entwickelten Computerprogramm wurden die DRIFT-Spektren über eine Bandenanpassung qualitativ und quantitativ ausgewertet. Das Programm wurde in VBA für MS-EXCEL[®] erstellt. Die Funktionsweise wird anhand der Beispiele in Abb. 4-8 erklärt. Dort sind zwei Absorptionsbanden aus jeweils vier Gaußfunktionen (Beispiel a)) und Lorentzfunktionen (Beispiel b)) modelliert. Durch einen Fit können die vier Gauß – bzw. Lorentzfunktionen der jeweiligen Absorptionsbande angepasst werden.

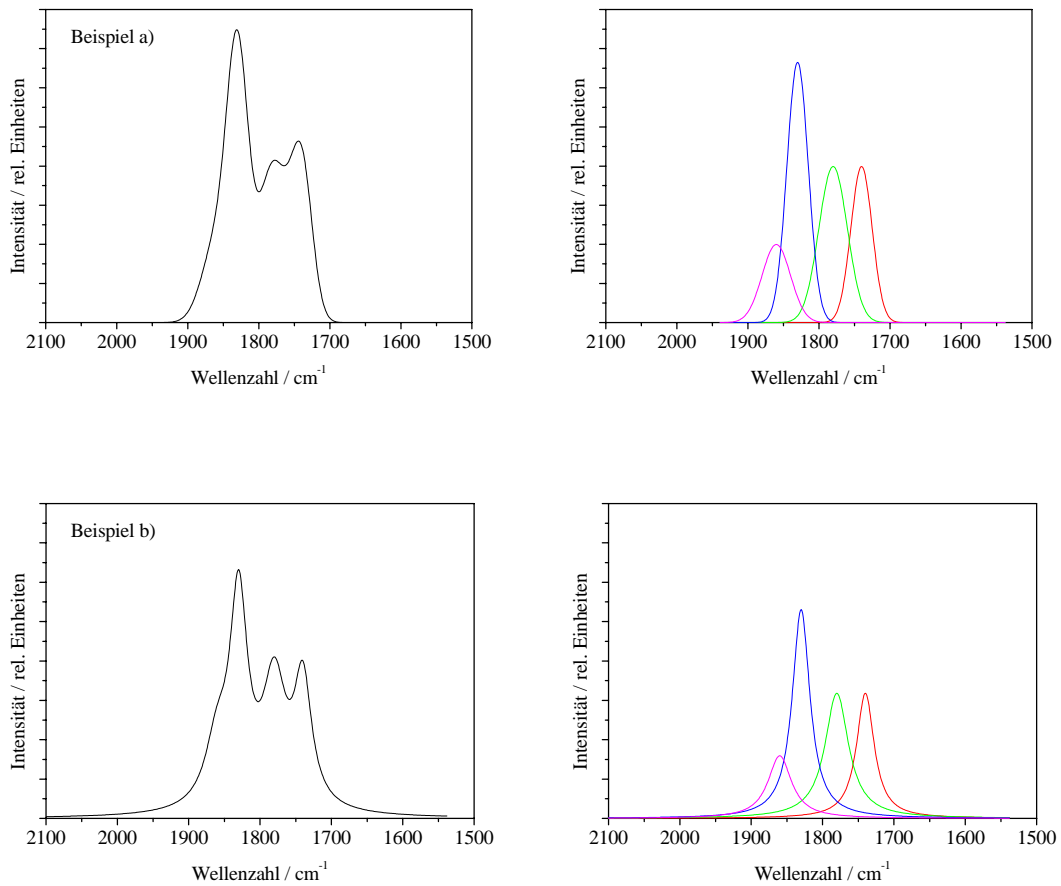


Abb. 4-8: Modellerte Banden. Beispiel a) wurde mit Gaußfunktionen, Beispiel b) mit Lorentzfunktionen konstruiert. Für die Funktionen in Beispiel a) und b) wurden die Werte $A_1 = 0,3$, $w_1 = 30$, $\tilde{\nu}_{0,1} = 1740$, $A_2 = 0,4$, $w_2 = 70$, $\tilde{\nu}_{0,2} = 1780$, $A_3 = 0,5$, $w_3 = 30$, $\tilde{\nu}_{0,3} = 1830$ sowie $A_4 = 0,2$, $w_4 = 40$, $\tilde{\nu}_{0,4} = 1860$ verwendet.

Für den Fit können wahlweise Gauß- bzw. Lorentz-Funktionen verwendet werden:

$$\text{Gauß-Funktion: } y = \frac{A}{w \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot \exp\left(-\frac{2(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}{w^2}\right) \quad \text{Gl. 4-4}$$

$$\text{Lorentz-Funktion: } y = \frac{A}{2\pi} \cdot \frac{w}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + \left(\frac{w}{2}\right)^2} \quad \text{Gl. 4-5}$$

A = Fläche unter der Kurve

w = Halbwertsbreite der Kurve

$\tilde{\nu}_0$ = Peakzentrum

$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl

Ein Satz von n Gauß- bzw. Lorentz-Funktionen führt zu einem simulierten Spektrum y_{sim} (hier für n Lorentz-Funktionen):

$$y_{\text{sim}} = y_1 + y_2 + \dots + y_n = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{w_i}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{0,i})^2 + \left(\frac{w_i}{2}\right)^2} \quad \text{Gl. 4-6}$$

Das simulierte Spektrum wird über die $3 \cdot n$ Parameter A_i , w_i , $\tilde{\nu}_{0,i}$ an das DRIFT-Spektrum angepasst. Hierzu wird das Quadrat der Differenz zwischen dem simulierten Spektrum $y_{\text{sim}}(\tilde{\nu})$ und dem Wert der Absorptionsbande im DRIFT-Spektrum $y_{\text{DRIFTS}}(\tilde{\nu})$ gebildet. Die Summe der Quadrate in einem bestimmten Wellenzahlenbereich wird in Abhängigkeit der oben genannten Parameter mit dem Parameterschätzer von MS-EXCEL[®] minimiert. Als Beispiel wird die Bandenanpassung an das DRIFT-Spektrum eines ozonisierten Gasrußes 1 diskutiert (Abb. 4-9). Das aufgenommene DRIFT-Spektrum (schwarzes Spektrum in Abb. 4-9) wurde im Bereich von 1975 bis 1100 cm^{-1} aus zehn einzelnen Lorentzfunktionen simuliert. In dem genannten Bereich befinden sich 218 Messpunkte ($k = 1..218$). Zu jedem Messpunkt $y_{\text{DRIFTS},k}(\tilde{\nu})$ wurde der Wert $y_{\text{sim},k}(\tilde{\nu})$ berechnet. Die Differenz der beiden Werte wurde quadriert. Die Summe der 218 Quadrate wurde nach der oben beschriebenen Methode durch das Schätzen der 30 Parameter A , w und $\tilde{\nu}_0$ minimiert. Hierzu wurden die Startparameter für die Halbwertsbreite w und das Peakzentrum $\tilde{\nu}_0$ aus Tab. 4-4 (S. 82) benutzt. Als Nebenbedingungen der Parameterschätzung wurden eine Variation der Halbwertsbreite um $\pm 10 \%$ und des Peakzentrums um $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ zugelassen.

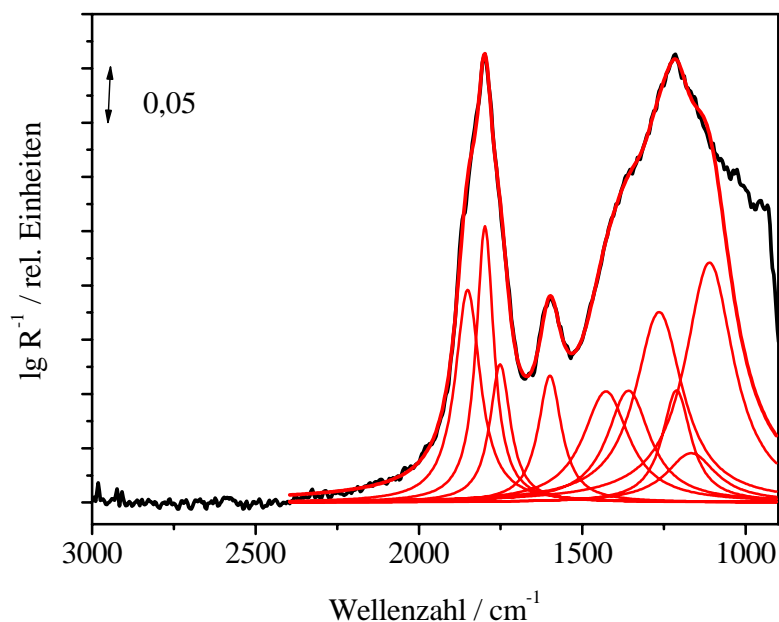


Abb. 4-9: Beispiel für die Bandenanpassung eines DRIFT-Spektrums (schwarz) mit zehn Lorentzfunktionen.

Die aus der Anpassung von zehn Lorentzfunktionen an das DRIFT-Spektrum (Abb. 4-9) bestimmten Parameter sind in Tab. 4-3 aufgeführt. Die Summe der Quadrate der Differenzen $y_{\text{DRIFT},k}(\tilde{\nu})$ und $y_{\text{sim},k}(\tilde{\nu})$ beträgt für diese Anpassung 0,07312.

Tab. 4-3: Ergebnisse der Bandenpassung an das DRIFT-Spektrum in Abb. 4-9.

Peakzentrum $\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	Halbwertsbreite w / cm^{-1}	Fläche unter der Kurve A
1126	193	12,28
1176	154	5,16
1218	106	4,35
1268	182	14,81
1357	142	7,90
1433	150	8,35
1601	74	4,25
1758	80	12,19
1798	62	4,68
1848	86	1,09

Startwerte der Parameter w und $\tilde{\nu}_0$

In dieser Promotionsarbeit wurden ca. 900 DRIFT-Spektren mit Gauß- und Lorentzfunktionen angepasst. Anfänglich wurden keine einheitlichen Startparameter für w und $\tilde{\nu}_0$ benutzt. Aus diesem Grund gab es große Abweichungen der Werte für w und $\tilde{\nu}_0$ der modellierten Spektren, was eine chemische Interpretation der Spektren erschwerte. Das Problem wurde durch eine geeignete Wahl der Startparameter w und $\tilde{\nu}_0$ gelöst. Für das Generieren der Startwerte der Bandenanpassung wurden vier Einzelspektren aus kinetischen Untersuchungen der Ozonolyse von Carbon Black sowie zwei Ex-situ-DRIFT-Spektren ausgewertet (Abb. 4-10 a-f). Als Einzelspektren wurden das 40. Spektrum der Ozonolyse bei 60 °C und einem Ozonvolumenanteil von 3300 ppm (L L^{-1}) a), das 40. Spektrum der Ozonolyse bei 50 °C und einem Ozonvolumenanteil von 4400 ppm (L L^{-1}) b), das 40. Spektrum der Ozonolyse bei 60 °C und einem Ozonvolumenanteil von 4400 ppm (L L^{-1}) c) sowie das 60. Spektrum der Ozonolyse bei 60 °C und einem Ozonvolumenanteil von 3300 ppm (L L^{-1}) verwendet d). Für die beiden Ex-situ-DRIFT-Spektren wurde ein oxidiertes Gasruß 1 benutzt. Eine der Proben ist der Gasruß 1 direkt nach der Oxidation e), die andere Probe ist der oxidierte Gasruß 1 nach einer thermischen Analyse bis 200 °C f).

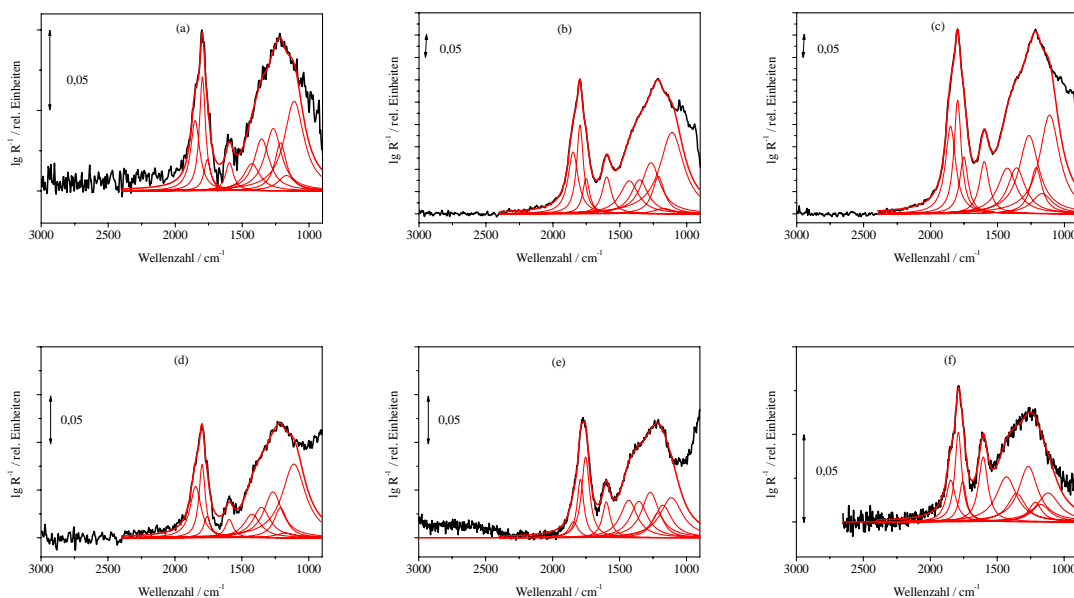


Abb. 4-10: Graphisches Ergebnis der Anpassung der Absorptionsbanden an sechs DRIFT-Spektren; schwarz sind die gemessenen DRIFT-Spektren und rot die Lorentzfunktionen sowie die daraus resultierenden Spektren dargestellt.

Lorentzfunktionen wurden für die Modellierung genutzt, da sie im interessanten Wellenzahlenbereich von 1850 bis 1700 cm⁻¹ die Banden besser anpassen als Gaußfunktionen. Jedes der sechs DRIFT-Spektren wurde mit zehn Lorentzfunktionen modelliert. Für ein modelliertes Spektrum gilt:

$$y_{\text{sim},k} = \sum_{j=1}^m y_{k,j,i} = \sum_{i=1}^n \frac{A_{j,i}}{2\pi} \cdot \frac{w_{j,i}}{\left(k - \tilde{\nu}_{0,j,i}\right)^2 + \left(\frac{w_{j,i}}{2}\right)^2} \quad \text{Gl. 4-7}$$

mit

$j = 1, 2, \dots, m$ mit $m = \text{sechs DRIFT-Spektren}$

$i = 1, 2, \dots, n$ mit $n = \text{zehn Lorentzfunktionen}$

$k = \tilde{\nu}_1 \dots \tilde{\nu}_2$ (Wellenzahlenbereich der Modellierung)

$A_{j,i}$ = Fläche unter der Lorentzfunktion

$w_{j,i}$ = Halbwertsbreite

$\tilde{\nu}_{0,j,i}$ = Peakzentrum der i -ten Lorentzfunktion des j -ten simulierten DRIFT-Spektrums.

Im Wellenzahlenbereich von $\tilde{\nu}_1$ bis $\tilde{\nu}_2$ wurde die Summe der Quadrate der Differenzen von $y_{\text{DRIFTS},k}(\tilde{\nu})$ und $y_{\text{sim},k}(\tilde{\nu})$ des m -ten DRIFT-Spektrums gebildet (= QS_m):

$$QS_m = \sum_{k=\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \left(y_{\text{DRIFTS},k} - y_{\text{sim},k}\right)^2 \quad \text{Gl. 4-8}$$

Die Quadratsummen QS_m wurden in Abhängigkeit der 180 Parameter $A_{j,i}$, $w_{j,i}$ und $\tilde{\nu}_{0,j,i}$ minimiert. Als Nebenbedingungen wurden Abweichungen für $w_{m,n}$ von $\pm 20 \%$ sowie $\tilde{\nu}_{0,m,n}$ von $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ zugelassen.

Aus der simultanen Anpassung der sechs DRIFT-Spektren wurden folgende Startparameter gewonnen (Tab. 4-4).

Tab. 4-4: Startparameter für die Anpassung von DRIFT-Spektren mit Lorentzfunktionen.

Peakzentrum $\tilde{\nu}_0$ / cm^{-1}	Halbwertsbreite w / cm^{-1}
1122	200
1172	171
1222	118
1266	166
1361	158
1429	167
1605	82
1760	72
1796	61
1852	95

Qualitative Interpretation

Den Startparametern $\tilde{\nu}_0$ werden folgenden Oberflächengruppen zugeordnet:

- 1852 - 1760 cm^{-1} : Carbonylschwingungen von Carbonsäuren, Lactonen, Lactolen und Anhydriden
- 1605 cm^{-1} : polarisierte C=C Schwingung
- 1429 - 1122 cm^{-1} : C-OH Schwingung von Carbonsäuren sowie Alkoholen und C-OR Schwingungen von Ethern, Lactonen sowie Anhydriden.

Eine eindeutige Zuordnung der Absorptionsbanden zu bestimmten Oberflächengruppen gelingt mit der im nächsten Kapitel beschriebenen Methode zur Quantifizierung der Oberflächengruppen mittels DRIFT-Spektroskopie.

4.2.4 Quantifizierung der Oberflächengruppen

Für die Quantifizierung der Oberflächengruppen wurde die im folgenden Kapitel beschriebene Auswertungsstrategie angewandt. Zur Herstellung eines oxidierten Gasrußes 1 wurde ein unbehandelter Gasruß 1 im Fließbett bei 60 °C durch eine Reaktion mit Ozon (4400 ppm (L L⁻¹)) über eine Reaktionszeit von 660 min in einem

Volumenstrom aus Stickstoff und Sauerstoff von 300 mL min^{-1} oxidiert. Der oxidierte Gasruß 1 wurde in neun Proben zu je 80 mg und einem Rückstellmuster aufgeteilt. Die neun Proben wurden im Fließbettreaktor bei Temperaturen von 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 und 500°C getempert. Die während der Experimente freigesetzten Desorbate wurden in einer Gasmesszelle IR-spektroskopisch analysiert. Nach der thermischen Zersetzung wurde von jeder Probe ein DRIFT-Spektrum aufgenommen. Die DRIFT-Spektren sind in Abb. 4-11 gezeigt. Der eigene oxidierte Gasruß 1 besitzt aufgrund seiner großen Anzahl von Oberflächengruppen intensive Absorptionsbanden in den DRIFT-Spektren.

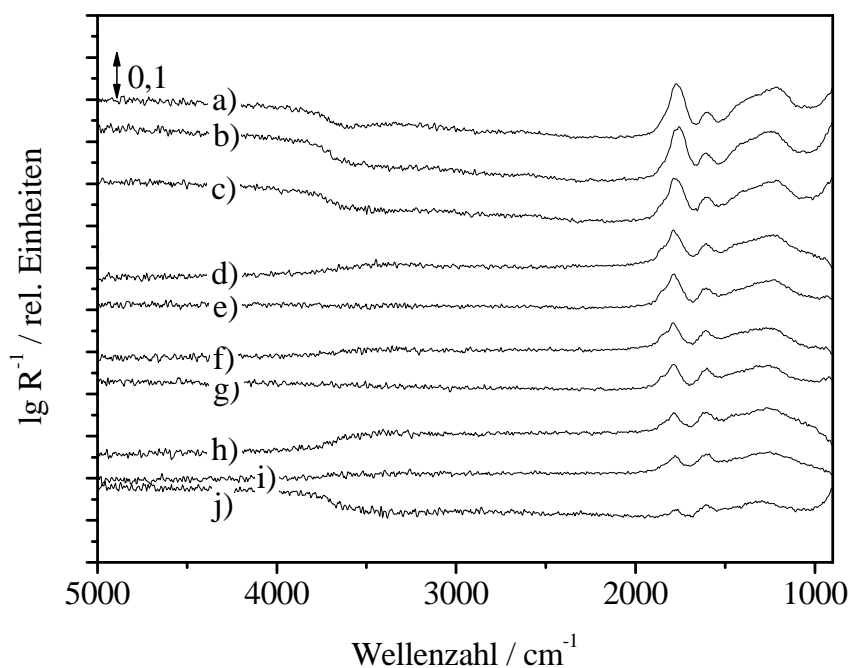


Abb. 4-11: DRIFT-Spektren verschiedener Proben eines eigenen oxidierten Gasruß 1: a) nicht getempert, getempert bei b)-j): b) 100°C , c) 150°C , d) 200°C , e) 250°C , f) 300°C , g) 350°C , h) 400°C , i) 450°C und j) 500°C). Die Spektren wurden gegen den nicht oxidierten Gasruß 1 als Referenz unter kaltvergastem Stickstoff aufgenommen.

Für die Aufnahme der DRIFT-Spektren in Abb. 4-11 wurde die gleiche Charge des unbehandelten Gasruß 1 als Referenz verwendet. Mit dieser Methode erhält man eine gerade, waagrechte Basislinie, die für die Bandenanpassung notwendig ist. Laut

Elementaranalyse besteht der eigene oxidierte Gasruß 1 aus 69,0 % (g g^{-1}) Kohlenstoff und 29,3 % (g g^{-1}) Sauerstoff (Rest zu 100 ist Stickstoff und Wasserstoff). Bei der temperaturprogrammierten Desorption bis 500 °C wurden auf die Einwaage des oxidierten Gasrußes 1 bezogen 19,0 % (g g^{-1}) Kohlendioxid und 7,0 % (g g^{-1}) Kohlenmonoxid freigesetzt. Das entspricht umgerechnet einer Zusammensetzung von 82,2 % (g g^{-1}) Kohlenstoff und 15,5 % (g g^{-1}) Sauerstoff (Rest zu 100 ist Stickstoff und Wasserstoff). Hier sind demnach noch erhebliche Mengen an Oberflächengruppen auf dem bis 500 °C getemperten Gasruß 1. Im DRIFT-Spektrum dieser Probe (j) in Abb. 4-11) sind Absorptionsbanden bei 1750, 1600 und 1200 cm^{-1} ansatzweise erkennbar. Die schwach intensiven, breiten Absorptionsbanden stammen von den im TPD-Experiment nicht zersetzten Oberflächengruppen. Mittels der in Kapitel 4.2.4 beschriebenen Bandenanpassung wird nun die Fläche jeder einzelnen Absorptionsbande bestimmt (Abb. 4-12). Sie ist die Maßzahl der Oberflächenkonzentration der entsprechenden Oberflächengruppen.

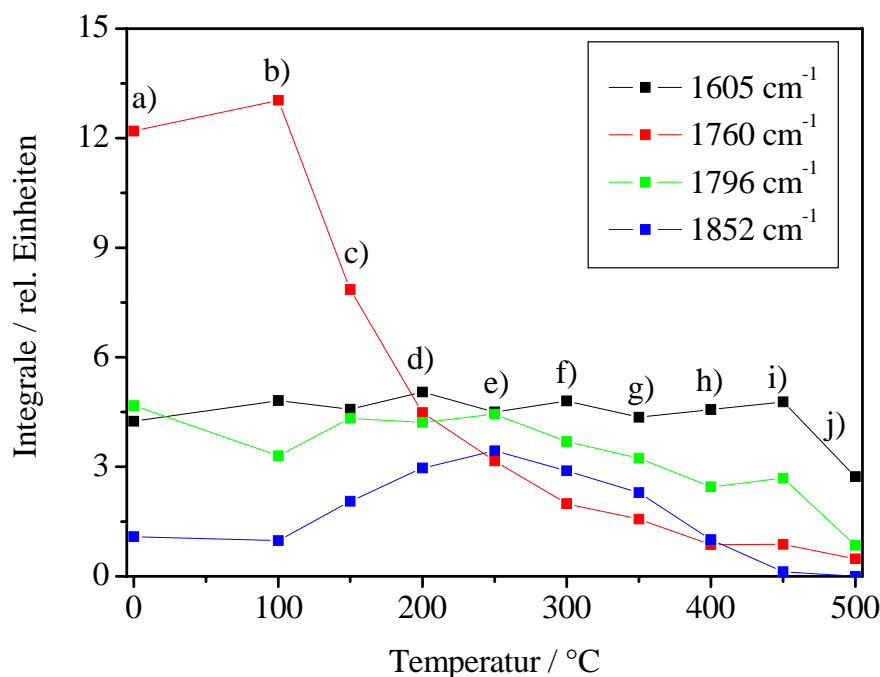


Abb. 4-12: Integrale der Absorptionsbanden der DRIFT-Spektren der Proben a) bis j) aus Abb. 4-11. Die Bandenanpassung wurde mit Lorentzfunktionen durchgeführt. Aufgetragen sind die Integrale der Banden der C=C-Schwingungen (1605 cm^{-1}), der Carbonsäuregruppen (1760 cm^{-1}), der Lactongruppen (1796 cm^{-1}) und der Anhydride

(1842 cm^{-1}) über derjenigen Temperatur, mit der die jeweilige Probe getempert wurde. (Die Verbindungslinien dienen der optischen Orientierung)

Der Verlauf der Bandenintegrale wird mit dem Ergebnis der EGA diskutiert. Die Desorbate wurden mittels IR-Gasphasenanalytik bestimmt. Die Gasmesszelle wurde nicht beheizt. Während der TPD kondensierten kleine Mengen an Wasser auf dem CaF_2 -Fenster der Gasmesszelle. Die integrierten Wasserbanden besitzen aus diesem Grund zu hohe Werte (z. B. TPD bis $500\text{ }^\circ\text{C}$: $14\text{ mg H}_2\text{O}$ bei 80 mg Probe) und werden in dieser Auswertung nicht berücksichtigt. Die während des Experiments freigesetzten Mengen an CO_2 und CO wurden integriert und sind in Abhängigkeit von der Endtemperatur in Abb. 4-13 dargestellt.

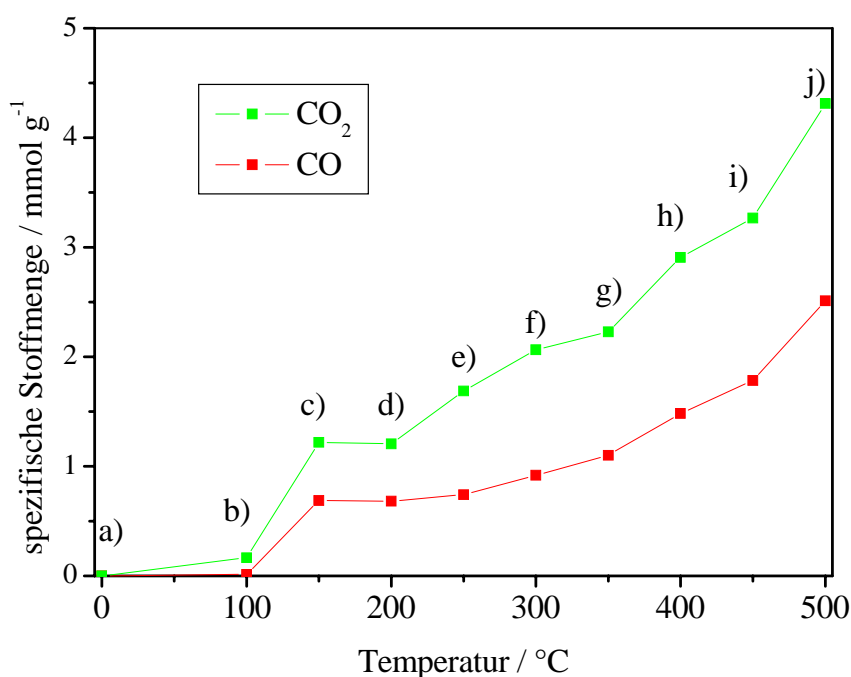


Abb. 4-13: Freigesetzte spezifische Stoffmenge von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid der TPD-Experimente.

Basierend auf den folgenden Annahmen wird ein Gleichungssystem formuliert, mit dessen Lösung die DRIFT-Spektren quantitativ ausgewertet werden können:

- a) Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der Oberflächengruppen auf Carbon Black und deren Absorptionsbanden-Integral im DRIFT-Spektrum.
- b) Die Bande bei 1605 cm^{-1} stammt von C=C-Schwingungen, die durch konjugierte Carbonylgruppen polarisiert werden. Die Carbonylgruppen werden ab 450 °C zu CO zersetzt. Infolgedessen werden weniger C=C-Bindungen auf Carbon Black polarisiert und die Intensität dieser Bande nimmt ab.
- c) Die Bande bei 1796 cm^{-1} stammt von Carbonsäuregruppen, die in einem Temperaturintervall von $150 - 450\text{ °C}$ zu CO_2 zersetzt werden.
- d) Die Bande bei 1758 cm^{-1} stammt von Lactongruppen. Hierfür spricht die Zersetzungstemperatur von 400 °C , bei der CO_2 entsteht.
- e) Die Bande bei 1851 cm^{-1} stammt von Anhydriden. Diese bilden sich im trockenen Stickstoffstrom durch eine Kondensationsreaktion von zwei Carbonsäuregruppen, was das zweite Wassermaximum bei 260 °C der TPD-Experimente erklärt. Das Anhydrid zerfällt bei Temperaturen kleiner als 400 °C zu CO und CO_2 .

Nach der ersten Annahme ist das Bandenintegral proportional zur Stoffmenge der entsprechenden Oberflächengruppe auf Carbon Black:

$$f_{\text{CB-COOH}} \cdot I_{\text{CB-COOH}} = \tilde{n}_{\text{CB-COOH}} \quad \text{Gl. 4-9}$$

$$f_{\text{CB-Anh}} \cdot I_{\text{CB-Anh}} = \tilde{n}_{\text{CB-Anh}} \quad \text{Gl. 4-10}$$

$$f_{\text{CB-Lc}} \cdot I_{\text{CB-Lc}} = \tilde{n}_{\text{CB-Lc}} \quad \text{Gl. 4-11}$$

$$f_{\text{CB-CO}} \cdot I_{\text{CB-CO}} = \tilde{n}_{\text{CB-CO}} \quad \text{Gl. 4-12}$$

Der Faktor f ist in mol g^{-1} angegeben. Das Integral I wird durch Bandenanpassung aus den DRIFT-Spektren der Proben gegen den Urruß ermittelt. Mit \tilde{n} wird die spezifische Stoffmenge der jeweiligen Gruppe auf der Oberfläche bezeichnet und in der Einheit mol g^{-1} angegeben. Als Indizes wurde für die Carbonsäuregruppe CB-COOH, für die

Anhydridgruppe CB-Anh, für die Lacton-Gruppe CB-Lc sowie für die Carbonylgruppe CB-CO verwendet. Durch eine TPD werden Oberflächengruppen auf Carbon Black teilweise oder vollständig zerstört. Dadurch sinkt die Intensität der Absorptionsbande der desorbierten Oberflächengruppe im DRIFT-Spektrum. Für die Differenz der Intensität einer Absorptionbande im DRIFT-Spektrum einer Probe, die nicht getempert wurde (Index: T = RT) und einer Probe aus einem TPD-Experiment (Index: T = x, wobei x die Endtemperatur des TPD-Experimentes ist) gilt folgender Zusammenhang:

$$f_{\text{CB-COOH}} \cdot (I_{\text{CB-COOH,RT}} - I_{\text{CB-COOH,T=x}}) = \tilde{n}_{\text{CB-COOH,RT}} - \tilde{n}_{\text{CB-COOH,T=x}} \quad \text{Gl. 4-13}$$

$$f_{\text{CB-Anh}} \cdot (I_{\text{CB-Anh,RT}} - I_{\text{CB-Anh,T=x}}) = \tilde{n}_{\text{CB-Anh,RT}} - \tilde{n}_{\text{CB-Anh,T=x}} \quad \text{Gl. 4-14}$$

$$f_{\text{CB-Lc}} \cdot (I_{\text{CB-Lc,RT}} - I_{\text{CB-Lc,T=x}}) = \tilde{n}_{\text{CB-Lc,RT}} - \tilde{n}_{\text{CB-Lc,T=x}} \quad \text{Gl. 4-15}$$

$$f_{\text{CB-CO}} \cdot (I_{\text{CB-CO,RT}} - I_{\text{CB-CO,T=x}}) = \tilde{n}_{\text{CB-CO,RT}} - \tilde{n}_{\text{CB-CO,T=x}} \quad \text{Gl. 4-16}$$

Die folgenden Zersetzungs- bzw. Oberflächenreaktionen werden angenommen (Gl. 4-17 bis Gl. 4-21):



Neben der Zersetzung der Carbonsäure (Gl. 4-17) zu CO_2 findet auch eine Kondensationsreaktion zu einem Anhydrid (Gl. 4-18) statt. Um diesen Unterschied zu kennzeichnen, wird für die Zersetzung der Index D und für die Reaktion, z. B. zweier Carbonsäuregruppen zum Anhydrid, der Index B eingeführt. Im Folgenden werden die

Stoffmengenbilanzen der einzelnen Oberflächengruppen und ihrer Zersetzungsprodukte aufgestellt (Gl. 4-22 bis 4-27).

Kohlendioxid

Kohlendioxid wird durch die Zersetzung von Carbonsäuren, Lactonen/Lactolen und Anhydriden gebildet. Die Stoffmengenbilanz für das freigesetzte Kohlendioxid lautet:

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}_2, T=x} = & \left(\tilde{n}_{\text{CB-COOH}, \text{RT}}^{\text{D}} - \tilde{n}_{\text{CB-COOH}, T=x}^{\text{D}} \right) \\ & + \left(\tilde{n}_{\text{CB-Anh}, \text{RT}}^{\text{D}} - \tilde{n}_{\text{CB-Anh}, T=x}^{\text{D}} \right) \\ & + \left(\tilde{n}_{\text{CB-Lc}, \text{RT}}^{\text{D}} - \tilde{n}_{\text{CB-Lc}, T=x}^{\text{D}} \right) \end{aligned} \quad \text{Gl. 4-22}$$

Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid wird durch die Zersetzung von Anhydriden und Carbonylgruppen freigesetzt:

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}, T=x} = & \left(\tilde{n}_{\text{CB-Anh}, \text{RT}}^{\text{D}} - \tilde{n}_{\text{CB-Anh}, T=x}^{\text{D}} \right) \\ & + \left(\tilde{n}_{\text{CB-CO}, \text{RT}}^{\text{D}} - \tilde{n}_{\text{CB-CO}, T=x}^{\text{D}} \right) \end{aligned} \quad \text{Gl. 4-23}$$

Carbonsäuregruppe

Die Carbonsäuregruppe wird einerseits zu CO_2 zersetzt, andererseits kondensieren zwei Moleküle zu einem Anhydrid. Die Stoffmengenbilanz der Carbonsäuregruppe ist:

$$\begin{aligned} \tilde{n}_{\text{CB-COOH}, \text{RT}} - \tilde{n}_{\text{CB-COOH}, T=x} = & \left(\tilde{n}_{\text{CB-COOH}, \text{RT}}^{\text{D}} - \tilde{n}_{\text{CB-COOH}, T=x}^{\text{D}} \right) \\ & - 2 \cdot \left(\tilde{n}_{\text{CB-Anh}, \text{RT}}^{\text{B}} - \tilde{n}_{\text{CB-Anh}, T=x}^{\text{B}} \right) \end{aligned} \quad \text{Gl. 4-24}$$

Anhydridgruppe

Das Anhydrid wird durch die Kondensationsreaktion zweier Carbonsäuregruppen gebildet und zerfällt thermisch zu CO_2 und CO :

$$\begin{aligned} \tilde{n}_{\text{CB-Anh}, \text{RT}} - \tilde{n}_{\text{CB-Anh}, T=x} = & \left(\tilde{n}_{\text{CB-Anh}, \text{RT}}^{\text{B}} - \tilde{n}_{\text{CB-Anh}, T=x}^{\text{B}} \right) \\ & + \left(\tilde{n}_{\text{CB-Anh}, \text{RT}}^{\text{D}} - \tilde{n}_{\text{CB-Anh}, T=x}^{\text{D}} \right) \end{aligned} \quad \text{Gl. 4-25}$$

Lactongruppe

Die Stoffmengenbilanz des Zerfalls der Lactongruppe zu CO₂ lautet:

$$\tilde{n}_{\text{CB-Lc,RT}} - \tilde{n}_{\text{CB-Lc,T=x}} = \left(\tilde{n}_{\text{CB-Lc,RT}}^{\text{D}} - \tilde{n}_{\text{CB-Lc,T=x}}^{\text{D}} \right) \quad \text{Gl. 4-26}$$

Carbonylgruppe

Die Carbonylgruppe zerfällt zu CO:

$$\tilde{n}_{\text{CB-CO,RT}} - \tilde{n}_{\text{CB-CO,T=x}} = \left(\tilde{n}_{\text{CB-CO,RT}}^{\text{D}} - \tilde{n}_{\text{CB-CO,T=x}}^{\text{D}} \right) \quad \text{Gl. 4-27}$$

Für Gl. 4-24 erhält man durch Substitution mit Gl. 4-22, 4-23, 4-25, 4-26 und 4-27 ein Gleichungssystem (Gl. 4-28), dessen Lösung nun diskutiert wird:

$$\begin{aligned} \tilde{n}_{\text{CB-COOH,RT}} - \tilde{n}_{\text{CB-COOH,T=x}} &= n_{\text{CO}_2,\text{T=x}} + n_{\text{CO,T=x}} \\ &\quad - 2 \cdot \left(\tilde{n}_{\text{CB-Anh,RT}} - \tilde{n}_{\text{CB-Anh,T=x}} \right) \\ &\quad - \left(\tilde{n}_{\text{CB-CO,RT}} - \tilde{n}_{\text{CB-CO,T=x}} \right) \end{aligned} \quad \text{Gl. 4-28}$$

Für die Lösung müssen die Oberflächenkonzentrationen durch die jeweiligen Integrale der Absorptionsbanden der DRIFT-Spektren aus den Gl. 4-13 bis 4-16 ersetzt werden:

$$\begin{aligned} f_{\text{CB-COOH}} \cdot \left(I_{\text{CB-COOH,RT}} - I_{\text{CB-COOH,T=x}} \right) &= n_{\text{CO}_2,\text{T=x}} + n_{\text{CO,T=x}} \\ &\quad - 2 \cdot f_{\text{CB-Anh}} \left(I_{\text{CB-Anh,RT}} - I_{\text{CB-Anh,T=x}} \right) \\ &\quad - f_{\text{CB-CO}} \left(I_{\text{CB-CO,RT}} - I_{\text{CB-CO,T=x}} \right) \\ &\quad - f_{\text{CB-Lc}} \left(I_{\text{CB-Lc,RT}} - I_{\text{CB-Lc,T=x}} \right) \end{aligned} \quad \text{Gl. 4-29}$$

Zur Lösung von Gl. 4-29 stehen folgende experimentelle Daten zur Verfügung (Tab. 4-5):

Tab. 4-5: Während der TPD-Experimente freigesetzte, auf die Einwaage von Gasruß 1 bezogene Stoffmenge an CO_2 und CO sowie die Werte der Integrale der Absorptionsbanden in den DRIFT-Spektren der jeweiligen Probe.

T / °C	CO_2 / mmol g ⁻¹	CO / mmol g ⁻¹	Integral / CB-CO	Integral / CB-COOH	Integral / CB-Lc	Integral / CB-Anh
RT	0,00	0,00	4,31	11,81	5,25	1,60
100	0,17	0,00	4,90	11,81	4,64	1,56
150	1,22	0,69	4,60	5,99	5,41	2,75
200	1,21	0,68	4,80	3,47	4,82	3,46
250	1,69	0,74	4,30	3,04	4,21	3,33
300	2,06	0,92	4,72	1,66	3,55	3,37
350	2,23	1,10	4,32	1,04	3,64	2,36
400	2,91	1,48	4,65	0,97	3,36	1,45
450	3,27	1,78	5,24	1,23	2,29	1,07
500	4,31	2,51	2,80	0,40	1,03	0,10

Die Gl. 4-29 besitzt die vier unbekannten Faktoren $f_{\text{CB-COOH}}$, $f_{\text{CB-Anh}}$, $f_{\text{CB-Lc}}$ und $f_{\text{CB-CO}}$. Aus Tab. 4-5 erhält man ein Gleichungssystem mit neun Gleichungen, das mit Maple[®] (Version 9.01) mit der „Least Squares“-Methode gelöst wurde. Das Ergebnis für die Faktoren $f_{\text{CB-COOH}}$, $f_{\text{CB-Anh}}$, $f_{\text{CB-Lc}}$ und $f_{\text{CB-CO}}$ ist in Tab. 4-6 aufgeführt.

Tab. 4-6: Faktoren für die Umrechnung des Integrals der entsprechenden Absorptionsbande im DRIFT-Spektrum in eine spezifische Stoffmenge der Oberflächengruppe auf dem Gasruß 1.

Oberflächengruppe	Faktoren / mmol g ⁻¹
$f_{\text{CB-COOH}}$	0,358
$f_{\text{CB-Anh}}$	0,314
$f_{\text{CB-Lc}}$	0,340
$f_{\text{CB-CO}}$	0,235
Fehlerquadratsumme	0,86

Die Fehlerquadratsumme ist ein Maß für die Güte der Lösung von Gl. 4-29 mit den in diesem Kapitel gemachten Annahmen. Der Wert der Fehlerquadratsumme von 0,86 ist niedrig, was die hier gemachten Annahmen bestätigt.

Fehlerabschätzung

Die Fehlerabschätzung wird mit den experimentellen Daten der Kombination von EGA und DRIFTS eines oxidierten Gasrußes 1 mit einem Anteil an Flüchtigen von 17,2 % (g g^{-1}) durchgeführt. In Abb. 4-14 sind die DRIFT-Spektren a) des oxidierten Gasrußes 1 und b) des bei 500 °C getemperten oxidierten Gasrußes 1 dargestellt.

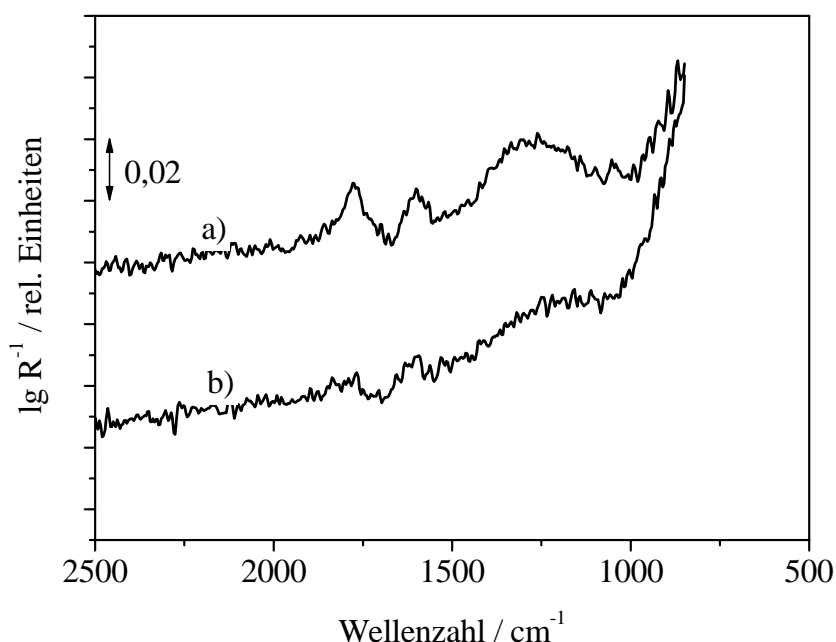


Abb. 4-14: DRIFT-Spektren eines a) oxidierten Gasrußes 1 sowie des b) oxidierten Gasrußes 1, der bei einer Temperatur von 500 °C getempert wurde.

Das DRIFT-Spektrum der bei 500 °C getemperten Probe enthält nur noch schwach intensive Absorptionsbanden im Wellenzahlenbereich von 1500 - 1900 cm^{-1} . Die Werte der Integrale dieser Absorptionsbanden betragen Null. Die Bandenanpassung an das DRIFT-Spektrum der oxidierten Probe a) liefert die in Tab. 4-7 zusammengefassten Integrale. Diese wurden mit den entsprechenden Faktoren in Oberflächenkonzentrationen umgerechnet und sind ebenfalls in Tab. 4-7 aufgeführt. Da

die Integralwerte der Absorptionsbanden der Probe b) gleich Null sind, sollten die Oberflächengruppen der Probe a) als entsprechende Desorbate in der EGA der bei 500 °C getemperten Probe nachgewiesen werden.

Tab. 4-7: Werte für die Integrale der Absorptionsbanden des oxidierten Gasrußes 1 sowie die daraus berechneten spezifischen Stoffmengen an Oberflächengruppen.

Bande / cm ⁻¹	Integral	Oberflächenkonzentration / mmol g ⁻¹
1605	1,45	0,34
1760	2,06	0,74
1796	0,33	0,11
1852	0,01	0,00

Mittels EGA wurde die freigesetzte Menge an CO₂ von 43 mg g⁻¹ und CO von 14 mg g⁻¹ bestimmt. Anhand der Werte aus Tab. 4-7 sollten umgerechnet 38 mg g⁻¹ CO₂ und 10 mg g⁻¹ CO freigesetzt werden. Die Abweichung ergibt 13 % für das CO₂ und 31 % für das CO bezogen auf die EGA-Werte. Dieser Fehler ist für die Analyse von Oberflächengruppen mittels DRIFT-Spektroskopie akzeptabel.

Zusammenfassung

Durch die Kombination von EGA und DRIFT-Spektroskopie konnten die durch Ozonolyse des Gasrußes 1 gebildeten Oberflächengruppen qualitative und quantitativ bestimmt werden. Es handelt sich dabei um Carbonsäure-, Lacton-, Anhydrid- sowie Carbonyl-Gruppen. Für diese Gruppen wurden folgende Startparameter für die Bandenanpassung sowie die Umrechnungsfaktoren in Oberflächenkonzentrationen gefunden (

Tab. 4-8):

Tab. 4-8: Zusammenfassung von für die DRIFT-Spektroskopie wichtigen Größen der Oberflächengruppen auf dem Gasruß 1.

Oberflächengruppe	Peakzentrum $\tilde{\nu}_0$ / cm^{-1}	Halbwertsbreite w / cm^{-1}	Umrechnungsfaktor / mmol g^{-1}
Carbonyl	1605	82	0,358
Carbonsäure	1760	72	0,314
Lacton	1796	61	0,340
Anhydrid	1852	95	0,235

Für die Fehlerabschätzung dieses Verfahrens wurde eine zweite Versuchsreihe von thermischer Analyse und DRIFT-Spektroskopie mit einem oxidierten Gasruß 1 durchgeführt. Ein Vergleich zwischen thermischer Analyse und DRIFT-Spektroskopie liefert für die Carboxylgruppe einen Fehler von 13 % und für die Carbonylgruppe einen Fehler von 31 %.

4.2.5 Potenzial der In-situ-DRIFT-Spektroskopie für die Untersuchung der Reaktionskinetik

Die Bildung von Oberflächengruppen auf Carbon Black während der Ozonolyse wurde mittels DRIFT-Spektroskopie in-situ verfolgt. Die Untersuchungen wurden mit 80 mg des Gasrußes 1 bei einem Volumenstrom von $168 \text{ mL min}^{-1} \text{ O}_2$ und $132 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$ bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und Ozonkonzentrationen durchgeführt.

Infolge der oxidativen Modifizierung reflektieren die Proben mit zunehmenden Oxidationsgrad mehr IR-Strahlung, wodurch der Reflexionsgrad R der Probe größer und der im Spektrum aufgetragene $\lg R^{-1}$ -Wert kleiner wird. Die ersten drei DRIFT-Spektren jedes Kinetik-Experiments wurden unter Stickstoff aufgenommen. Ihr $\lg R^{-1}$ -Wert beträgt Null, da als Referenz immer der Urruß eingesetzt wurde. Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt der $\lg R^{-1}$ -Wert ab. Zur besseren Übersicht wurde die Reaktionszeit in den 3D-Diagrammen von hinten nach vorne aufgetragen.

Bandenanpassung

Mit der Bandenanpassung können die DRIFT-Spektren modelliert werden, wodurch es möglich ist, die aus den charakteristischen Absorptionsbanden einzelner Oberflächengruppen zusammengesetzten Absorptionsbanden aufzuspalten. Als Ergebnis dieser Anpassung erhält man die Fläche der Absorptionsbande der Oberflächengruppe, die mit den Kalibrierfaktoren (Tab. 4-6) in eine Oberflächenkonzentration umgerechnet werden kann. Die Bandenanpassung des Experiments bei 60 °C und 4400 ppm (L L^{-1}) Ozon wurde mit Lorentz- und Gaußfunktionen durchgeführt. Als Ergebnis der Anpassung sind in Abb. 4-15 die modellierten Kinetik-Spektren dargestellt.

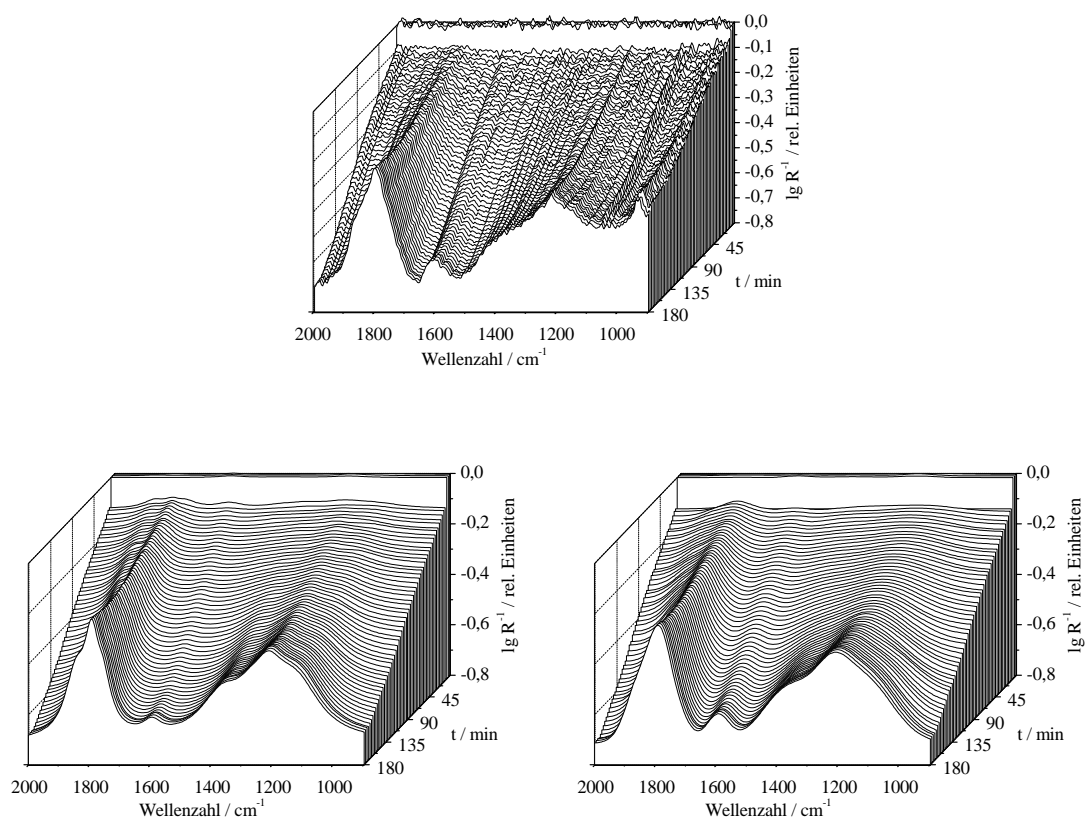


Abb. 4-15: Original DRIFT-Spektren (oben) der Reaktion des Gasrußes 1 (60 °C, 4400 ppm (L L^{-1}) Ozon). Die Dauer der Aufnahme eines DRIFT-Spektrums betrug drei Minuten. Insgesamt wurde die Reaktion über 180 min verfolgt. Die Auflösung betrug 8 cm^{-1} . Das Originalspektrum wurde mit Lorentzfunktionen (links unten) sowie Gaußfunktionen (rechts unten) angepasst.

Die experimentellen DRIFT-Spektren lassen sich mit beiden Methoden gut modellieren. Die Bandenanpassung mit Lorentzfunktionen hat den Vorteil, dass die Banden im Absorptionsbereich der Carbonsäure-, Lacton- sowie Anhydrid-Gruppen bei Wellenzahlen von $1700 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ gut angepasst werden können. Aufgrund des breiten Tailings der Lorentzfunktionen können mit ihr schwach intensive Absorptionsbanden (z. B. bei 1605 cm^{-1}) schlechter angepasst werden als mit Gaußfunktionen (Abb. 4-16).

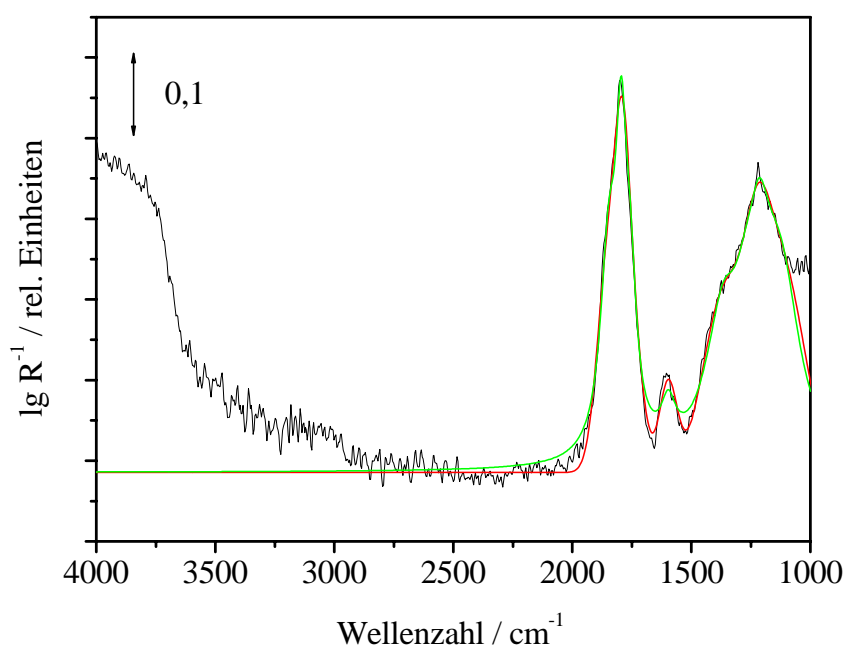


Abb. 4-16: Darstellung eines DRIFT-Spektrums aus Abb. 4-15 sowie der Ergebnisse der Bandenpassung mit Lorentz- (grün) bzw. Gauß-Funktionen (rot).

Trotz unterschiedlicher Funktionen für die Bandenpassung zeigen sich nur geringe Abweichungen der Konzentrationsverläufe in Abb. 4-17 in Abhängigkeit von der gewählten Anpassungsmethode. Für die weitere Auswertung werden Lorentzfunktionen verwendet, da mit ihnen die Simulation der Absorptionsbanden im Wellenzahlenbereich von $1700 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ besser gelingt.

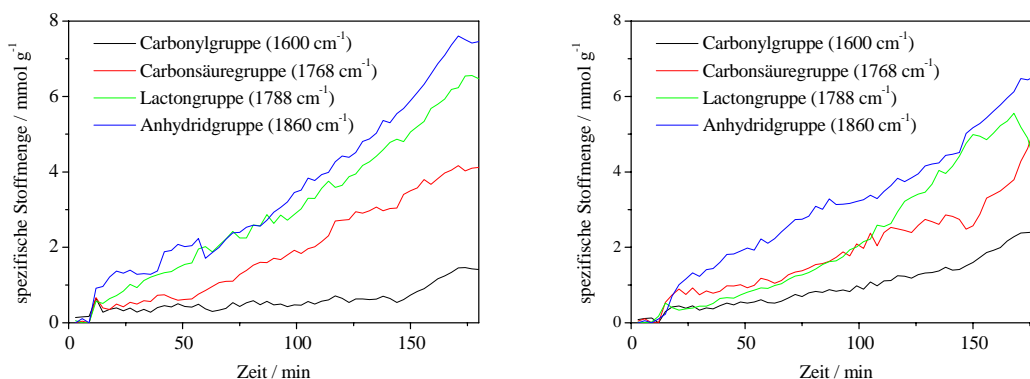


Abb. 4-17: Auftragung der spezifischen Stoffmenge gegen die Reaktionszeit (DRIFT-Spektren aus Abb. 4-15). Die Werte stammen aus der Bandenanpassung mit Lorentz- (links) bzw. Gauß-Funktionen (rechts).

4.2.5.1 Variation der Reaktionstemperatur

Die Ozonolyse des Gasrußes 1 wurde bei einem Ozonvolumenanteil von 4400 ppm (L L^{-1}) und Reaktionstemperaturen von 40, 45, 50, 52,5, 55 und 60 °C in-situ verfolgt (Abb. 4-18). Jedes DRIFT-Spektrum wurde durch Akkumulation von 1020 Einzelspektren erzeugt. Die Dauer der Aufnahme eines DRIFT-Spektrums betrug drei Minuten. Insgesamt wurde die Reaktion über 180 min verfolgt. Die Auflösung betrug 8 cm^{-1} .

Wie oben erwähnt, wurden die ersten drei DRIFT-Spektren jedes Versuchs unter Stickstoff ($\dot{V} = 132 \text{ mL min}^{-1}$) aufgenommen. Vor der Aufnahmen des vierten DRIFT-Spektrums wurde das Gasgemisch aus Ozon und Sauerstoff zum Stickstoff hinzugeschaltet. Nach dem Zuschalten des Reaktionsgases zeigt das vierte DRIFT-Spektrum einen starken Abfall des $\lg R^{-1}$ -Wert. Eine Erklärung hierfür wäre eine größere Verdichtung der Probe infolge der Erhöhung des Volumenstroms von 132 mL min^{-1} auf 300 mL min^{-1} . Hierdurch nimmt die Höhe der Probe ab und die diffuse Reflexion des IR-Strahls ändert sich, was eine sprunghafte Erniedrigung der Basislinie zur Folge hat. Im weiteren Reaktionsverlauf fällt die Basislinie aufgrund der Oxidation erheblich ab. Die neu gebildeten Oberflächengruppen absorbieren in den Wellenzahlenbereichen von 1700 - 2000, 1600, und 1000 - 1400 cm^{-1} . Die Absorptionsbande von 1700 - 2000 cm^{-1} stammt von Carboxyl-, Lacton- bzw.

Anhydridgruppen. Die von konjugierten Carbonylgruppen polarisierte C=C-Schwingung absorbiert bei 1605 cm^{-1} . Die breite Absorptionsbande zwischen $1000 - 1400\text{ cm}^{-1}$ kann von C-OH Schwingung von Carbonsäuren sowie Alkoholen und C-OR Schwingungen von Ethern, Lactonen sowie Anhydriden stammen.

Aus Abb. 4-18 geht hervor, dass die Bildungsgeschwindigkeit von Oberflächengruppen stark von der Reaktionstemperatur abhängt. Bei einer Reaktionstemperatur von $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist die Bildung von Absorptionsbanden deutlich erkennbar. Mit abnehmender Reaktionstemperatur verlangsamt sich die Bildungsgeschwindigkeit, bis schließlich bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kaum noch Absorptionsbanden erkennbar sind.

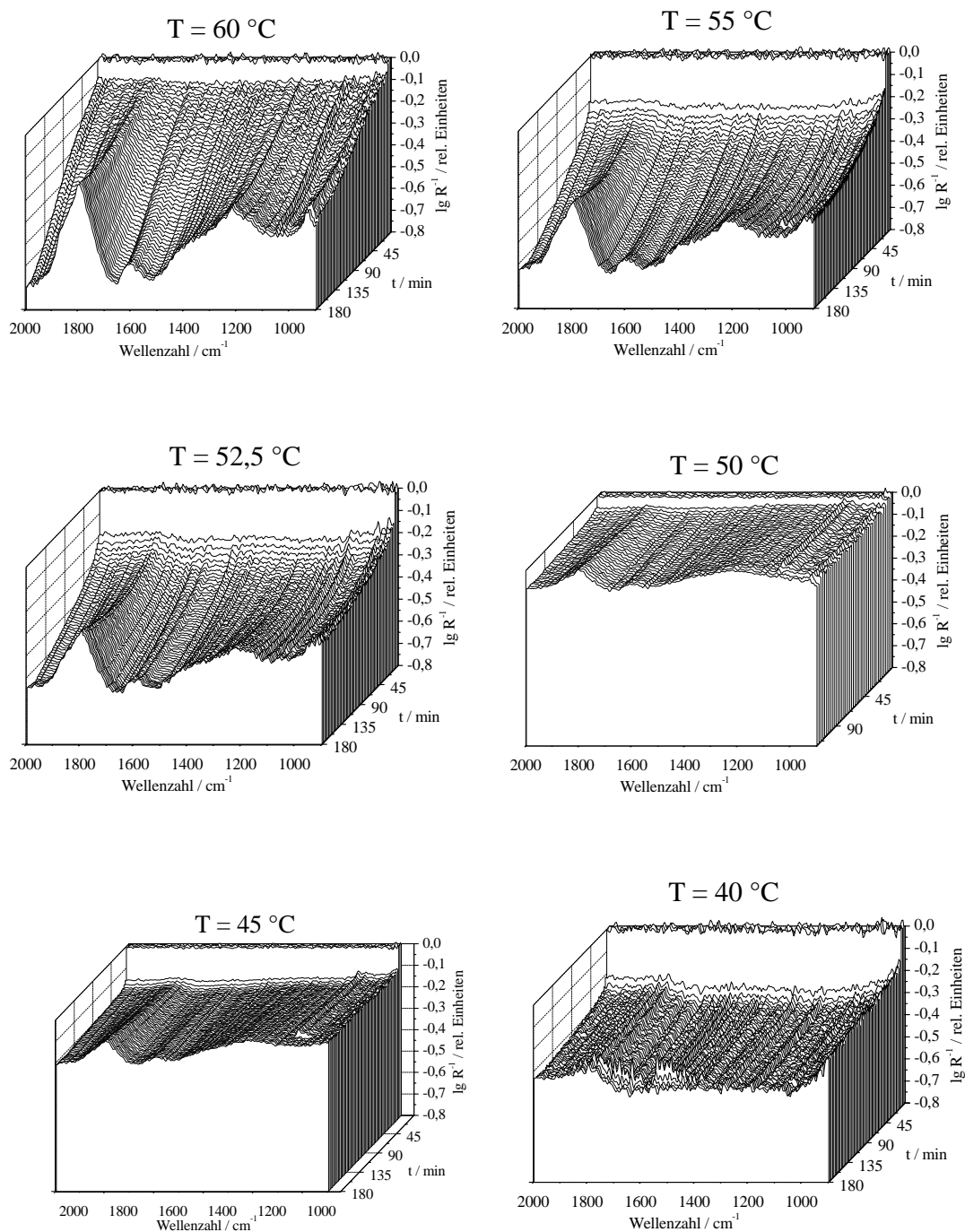


Abb. 4-18: Original DRIFT-Spektren der Reaktion des Gasrußes 1 mit 4400 ppm (L L^{-1}) Ozon bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Quantitative Auswertung

Für die Modellierung der Absorptionsbanden mit Lorentzfunktionen wurden die DRIFT-Spektren der Experimente bei 60, 55 und 52,5 °C gewählt, da hier die Absorptionsbanden genügend ausgeprägt sind (Abb. 4-15, Abb. 4-19 und Abb. 4-20).

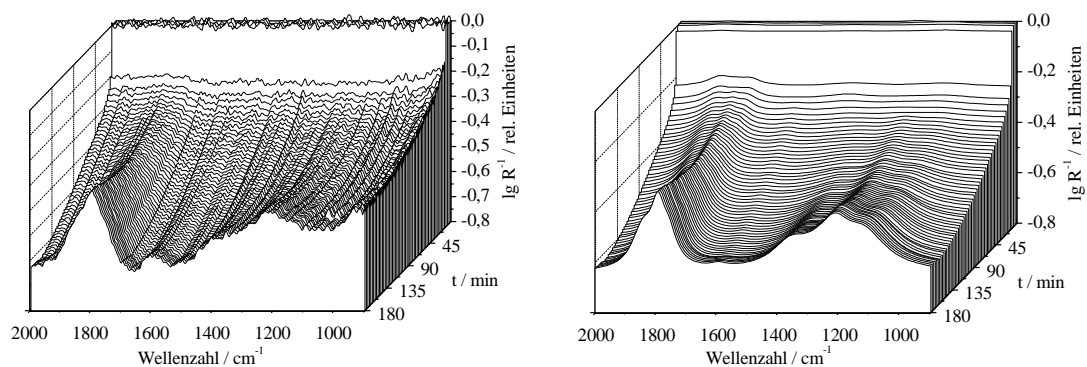


Abb. 4-19: Originalspektren (links) sowie die mit Lorentzfunktionen modellierten Spektren (rechts) bei einer Reaktionstemperatur von 55 °C.

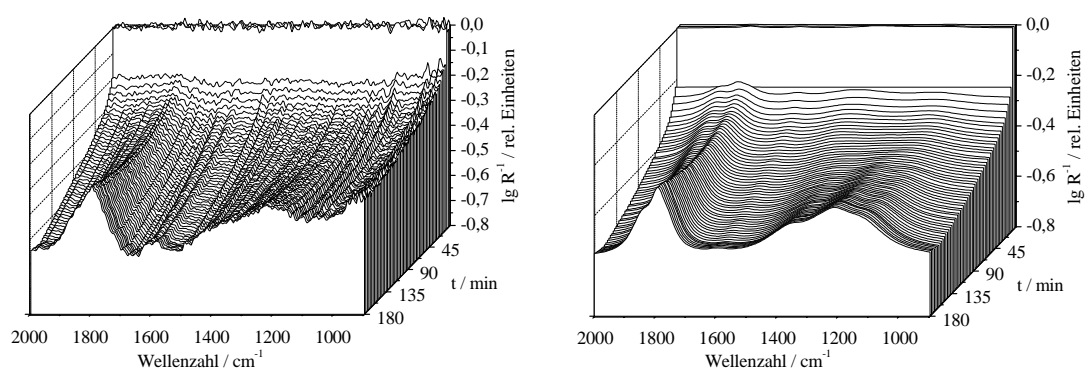


Abb. 4-20: Originalspektren (links) sowie die mit Lorentzfunktionen modellierten Spektren (rechts) bei einer Reaktionstemperatur von 52,5 °C.

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Bildungsgeschwindigkeit der Oberflächengruppen ist in Abb. 4-21 zu sehen.

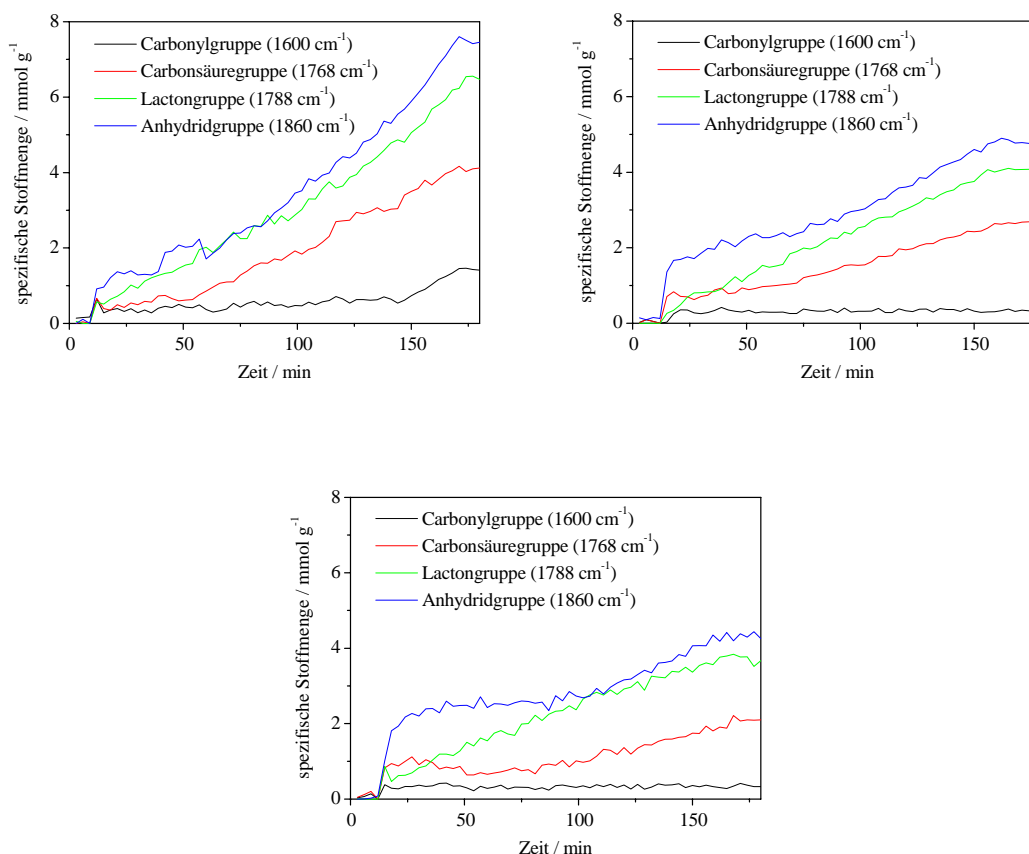


Abb. 4-21: In den Diagrammen ist die Bildungsgeschwindigkeit der Oberflächengruppen bei Reaktionstemperaturen von 60 °C (oben links), 55 °C (oben rechts) und 52,5 °C (unten) dargestellt.

Direkt nach dem Zuschalten des Reaktionsgases beginnen sich alle Gruppen sprunghaft auszubilden. Vor Reaktionsbeginn stehen alle reaktiven Stellen auf Carbon Black für die Reaktion mit Ozon zur Verfügung. Diese Reaktionsplätze reagieren schnell mit Ozon unter Bildung von Carbonsäure- und Carbonylgruppen.

Der Verlauf der Oberflächenkonzentration der Carbonsäuregruppe kann in drei Zeitstufen eingeteilt werden. Dem ersten sprunghaften Anstieg folgt eine Stagnation bis zu einer Reaktionszeit von 70 min. Nach dieser Phase nimmt die Oberflächenkonzentration der Carbonsäuregruppe linear zu.

Die Oberflächenkonzentration der Carbonylgruppe ändert sich nach dem Anstieg nicht mehr. Möglicherweise reagiert ein Teil der Carbonylgruppen in einer Folgereaktion ab, so dass der oben beschriebene Verlauf der Absorptionsbanden resultiert. Denkbare

Reaktionen sind zum einen die von Boehm [Boe 1994] vorgeschlagene Lacton- bzw. Lactol-Bildung (Abb. 4-22 und 4-23):

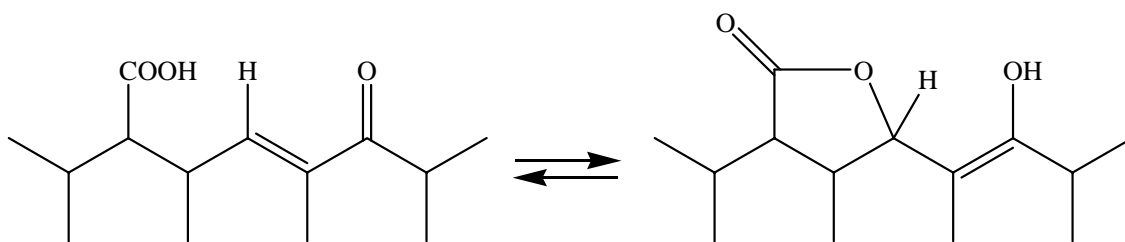


Abb. 4-22: Bildung von Lactonen auf Carbon Black nach Boehm [Boe 1994].

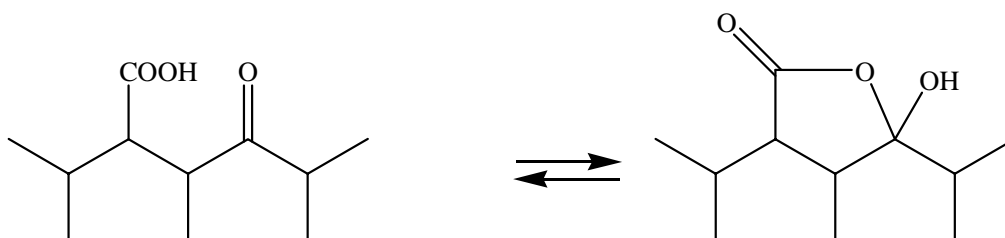


Abb. 4-23: Bildung von Lactolen auf Carbon Black nach Boehm [Boe 1994].

Sowie zum anderen die von Bailey [Bai 1965] vorgeschlagene Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren (Abb. 4-24):

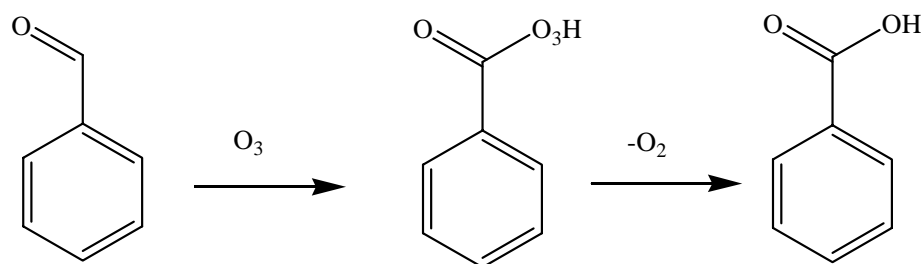


Abb. 4-24: Reaktion von aromatischen Aldehyden mit Ozon zu Carbonsäuren nach Bailey [Bai 1965].

Die Oberflächenkonzentration der Lacton-Gruppe nimmt linear mit der Reaktionszeit zu. Die Bildung dieser Gruppe wurde oben diskutiert.

Für die Oberflächenkonzentration des Anhydrids zeigt sich am Reaktionsanfang ebenfalls ein sprunghafter Anstieg. Der weitere exponentielle Verlauf hängt von der

Reaktionstemperatur ab. Bei 60 °C wird mehr Anhydrid gebildet als bei 52,5 und 55 °C. Das Anhydrid kann durch Kondensationsreaktion zweier Carbonsäuregruppen gebildet werden. Die Bildung von zyklischen Anhydriden mit Fünf- oder Sechsringe kann durch Wasserentzug im trockenen Reaktionsgas aus den entsprechenden Carbonsäuren begünstigt sein.

4.2.5.2 Variation des Ozonvolumenanteils

Für die Untersuchung des Einflusses des Ozonvolumenanteils auf die Reaktion wurden neun Versuche mit einem Ozonvolumenanteil von 4400, 3300 und 2600 ppm (L L^{-1}) bei Reaktionstemperaturen von 40, 50 und 60 °C durchgeführt. Die In-situ-DRIFT-Spektren sind in Abb. 4-25 bis Abb. 4-27 dargestellt. Die Dauer der Aufnahme eines DRIFT-Spektrums betrug drei Minuten mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} . Insgesamt wurde die Reaktion über 180 min verfolgt.

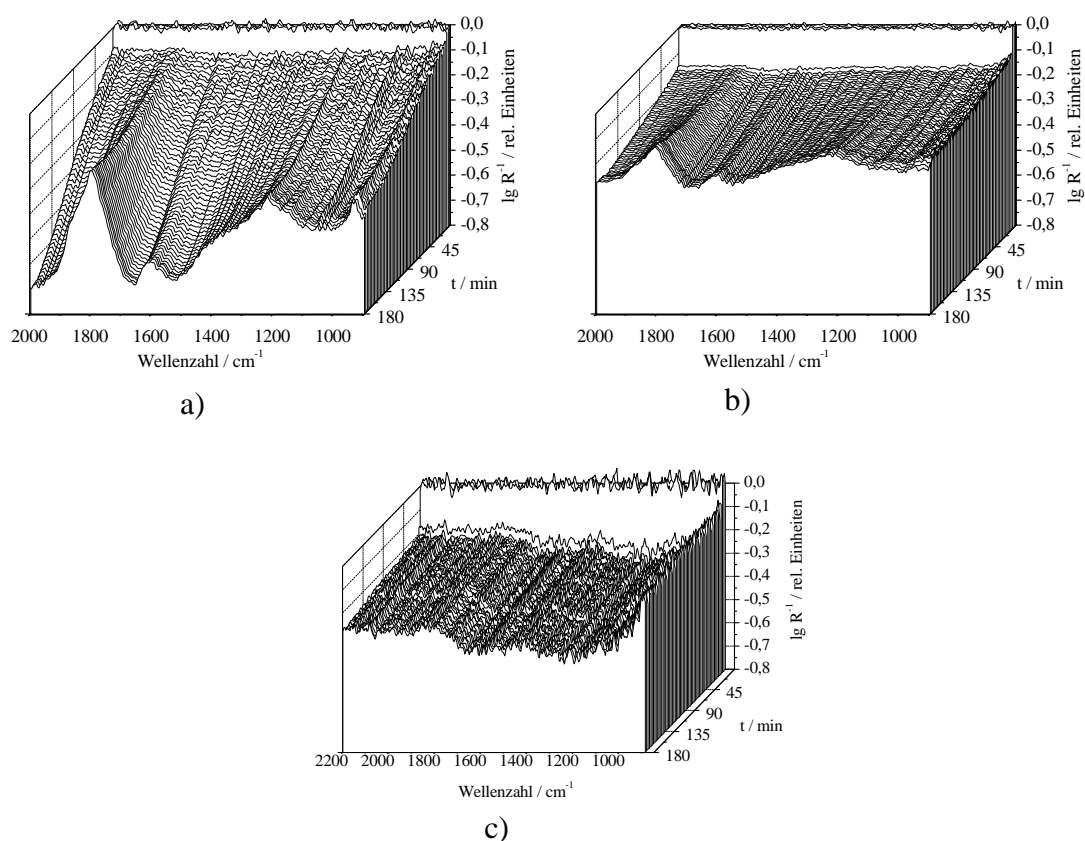


Abb. 4-25: Original DRIFT-Spektren der Reaktion des Gasrußes 1 bei 60 °C mit a) 4400 ppm (L L^{-1}), b) 3300 ppm (L L^{-1}) und c) 2600 ppm (L L^{-1}) Ozon.

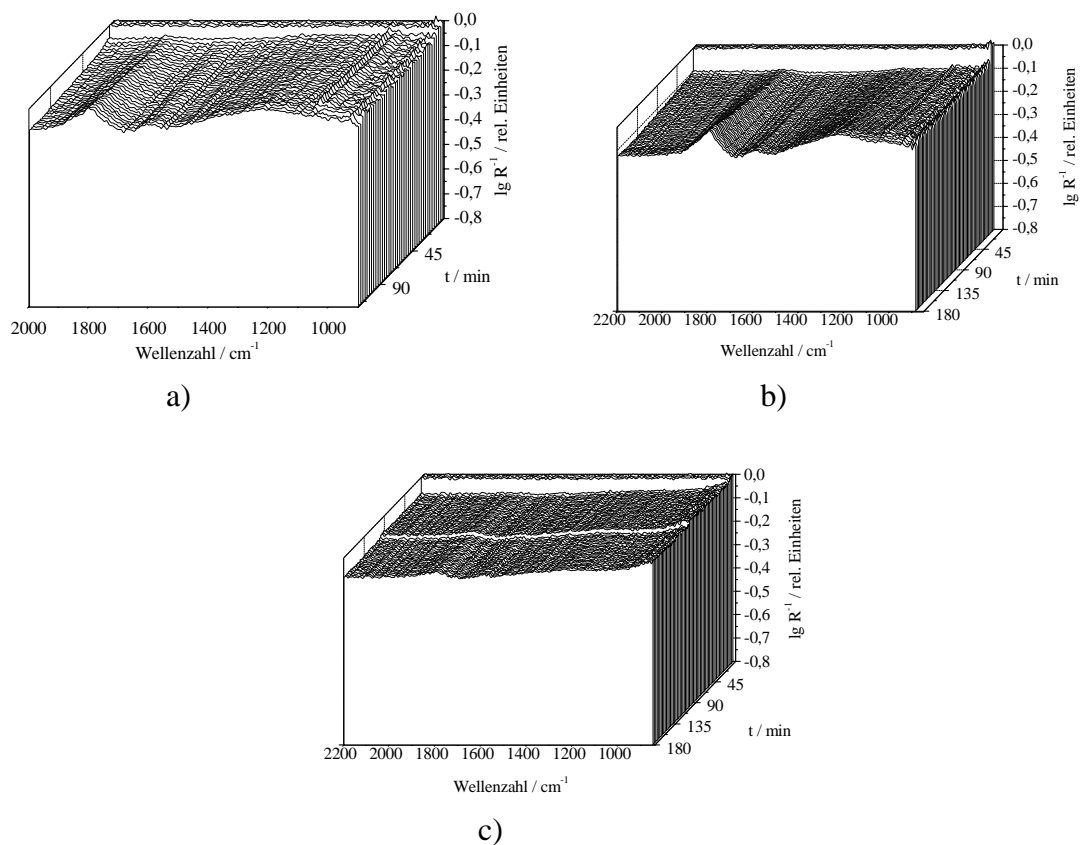


Abb. 4-26: Original DRIFT-Spektren der Reaktion des Gasrußes 1 bei 50 °C, mit a) 4400 ppm (L L⁻¹), b) 3300 ppm (L L⁻¹) und c) 2600 ppm (L L⁻¹) Ozon.

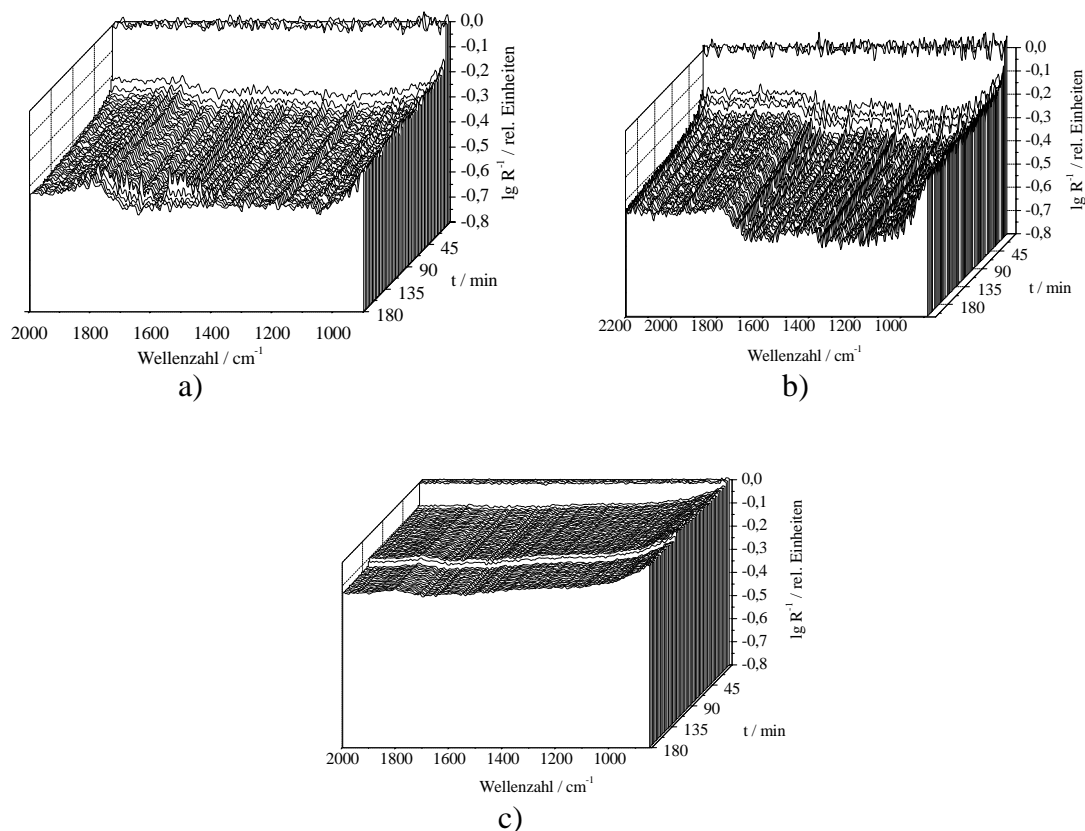


Abb. 4-27: Original DRIFT-Spektren der Reaktion des Gasrußes 1 bei 40 °C mit a) 4400 ppm (L L^{-1}), b) 3300 ppm (L L^{-1}) und c) 2600 ppm (L L^{-1}) Ozon.

Der Einfluss des Ozonvolumenanteils auf die Reaktion ist deutlich zu erkennen. Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C und einem Ozonvolumenanteil von 4400 ppm (L L^{-1}) bilden sich intensive Banden. Bei 3300 ppm (L L^{-1}) Ozon ist die Bildung von Oberflächengruppen abgeschwächt und bei 2600 ppm (L L^{-1}) sind die Banden nur noch schwach. Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen verstärkt sich dieser Effekt. So ist in den In-situ-DRIFT-Spektren der Reaktion bei 40 °C und einem Ozonvolumenanteil von 2600 ppm (L L^{-1}) innerhalb von 180 min Reaktionszeit keine Bandenbildung erkennbar.

Quantitative Auswertung

Eine Bandenpassung konnte nur mit den DRIFT-Spektren bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C und einem Ozonvolumenanteil von 4400 und 3300 ppm (L L^{-1}) durchgeführt werden. Nur in diesen Spektren waren die Banden genügend ausgeprägt. Das Ergebnis der Bandenanpassung mit der anschließenden Umrechnung in Oberflächenkonzentrationen ist in Abb. 4-28 dargestellt.

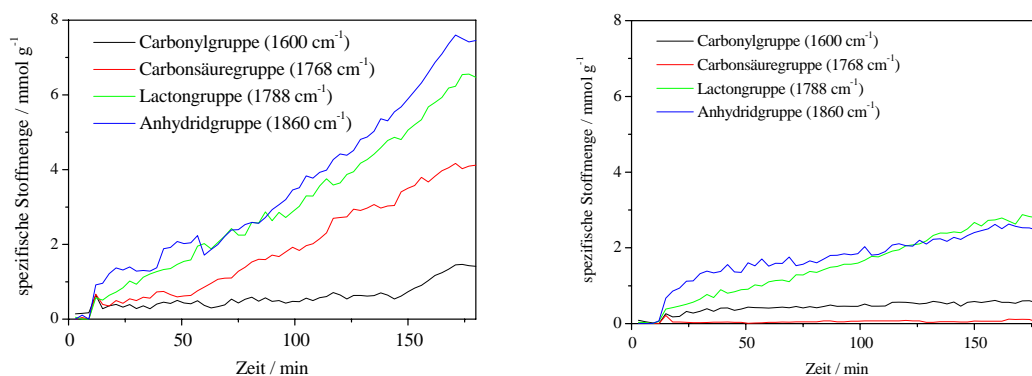


Abb. 4-28: Zeitlicher Verlauf der Oberflächengruppen bei 60 °C mit 4400 ppm (L L^{-1}) Ozon (linkes Diagramm) und 3300 ppm (L L^{-1}) Ozon (rechtes Diagramm). Die Bandenanpassung erfolgte mit Lorentzfunktionen an die Originalspektren aus Abb. 4-25.

Die Bildung der Carbonsäuregruppe ist bei einem Ozonvolumenanteil von 3300 ppm (L L^{-1}) nicht erkennbar. Um einen Fehler in der Bandenpassung auszuschließen, wurden die In-situ-DRIFT-Spektren zusätzlich mit Gaußfunktionen modelliert. Das Ergebnis der Bandenanpassung mit Lorentz- und Gaußfunktionen ist in Abb. 4-29 dargestellt.

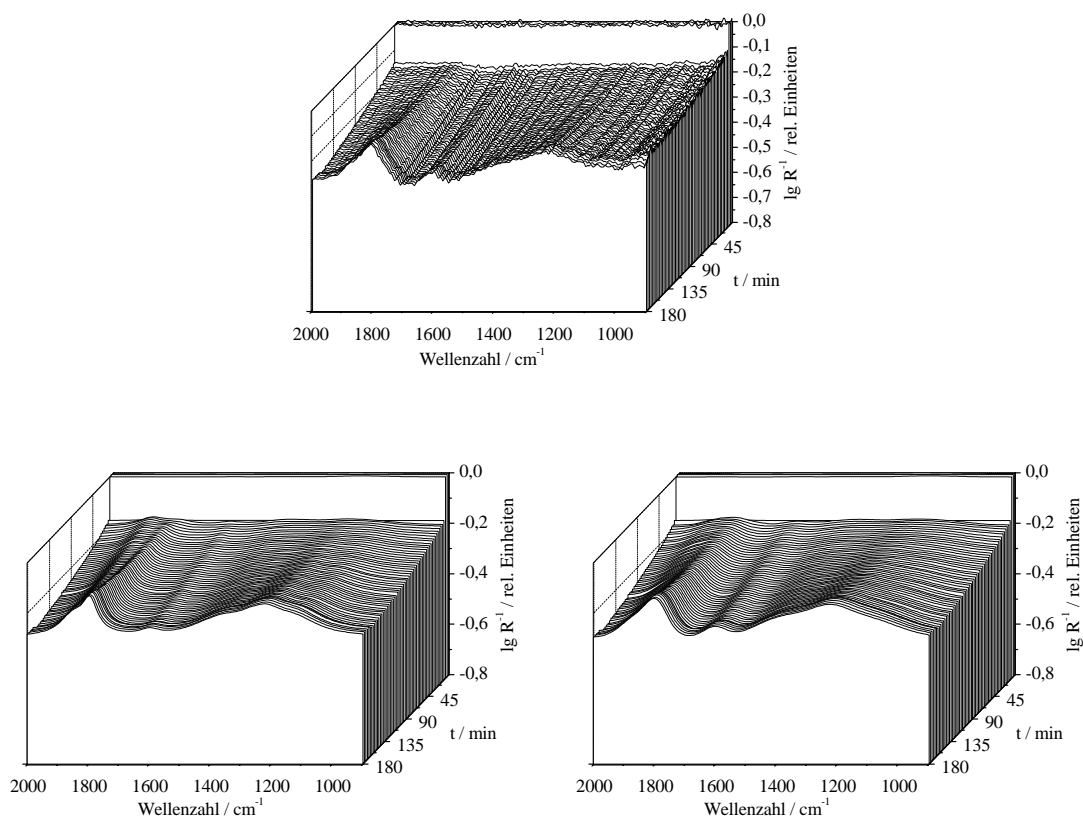


Abb. 4-29: Original DRIFT-Spektren (oben) der Reaktion des Gasrußes 1 mit Ozon bei 60 °C und 3300 ppm (L L^{-1}) Ozon. Das Originalspektrum wurde mit Lorentzfunktionen (links unten) sowie Gaußfunktionen (rechts unten) angepasst.

Die visuelle Überprüfung der modellierten mit den experimentellen Spektren in Abb. 4-29 zeigt, dass die Bandenanpassung sowohl mit Lorentz- als Gaußfunktionen zufriedenstellend gelingt. Die Ergebnisse der Bandenanpassung sind in Abb. 4-30 in Form der Verläufe der Oberflächenkonzentrationen gezeigt.

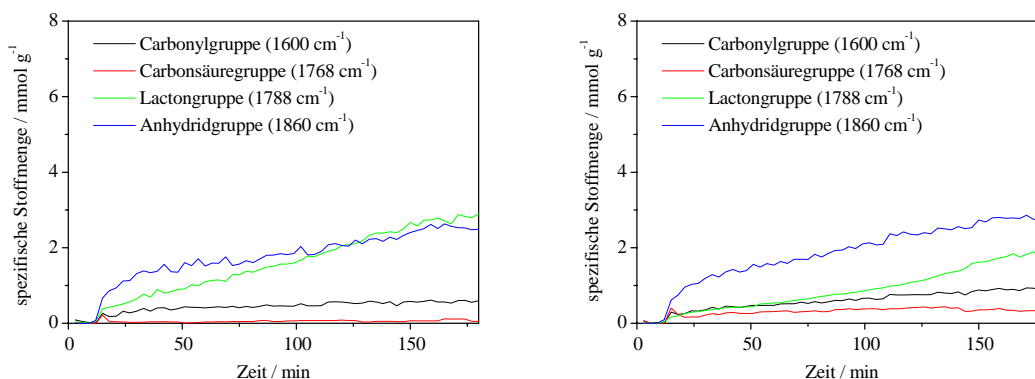


Abb. 4-30: Zeitlicher Verlauf der Oberflächengruppen der Reaktion bei 60 °C und 3300 ppm (L L^{-1}) Ozon. Die Bandenanpassung erfolgte mit Lorentzfunktionen (linkes Diagramm) und Gaußfunktionen (rechtes Diagramm).

Die Bandenanpassung mit den beiden Methoden liefert in diesem Fall gering abweichende Ergebnisse für die Carbonsäure- und Lacton/Lactol-Gruppen. Zieht man die Auswertung der Bandenpassung mit den Gaußfunktionen zur Diskussion heran (Abb. 4-31), so stellt man einen Einfluss des Ozonvolumenanteils auf die Reaktion fest. Im Verlauf der Carbonylkonzentration erkennt man keine Unterschiede. Die Bildung der Carbonsäuregruppe ist bei beiden Experimenten bis zur 50. min gleich. Bei höherem Ozonvolumenanteil steigt sie dann linear an, bei niedrigerem Ozonvolumenanteil nimmt sie mit der Reaktionszeit nicht zu. Auch die Bildungsgeschwindigkeit der Lacton-Gruppe und der Anhydridgruppe nimmt mit dem Ozonvolumenanteil ab.

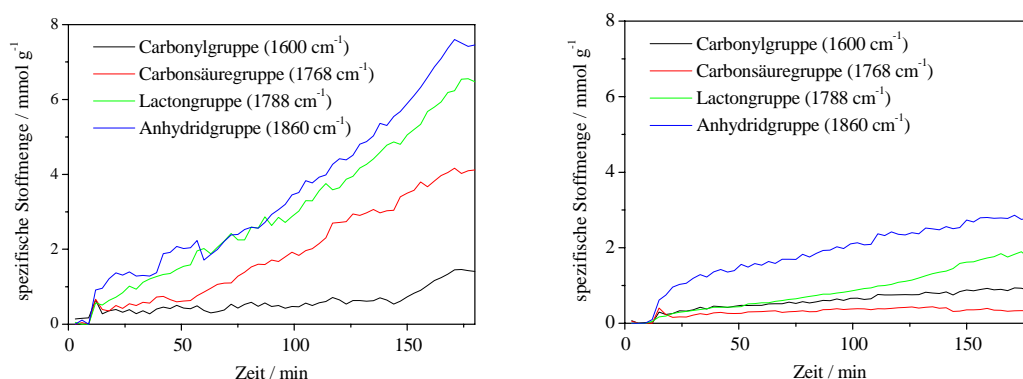


Abb. 4-31 Zeitlicher Verlauf der Oberflächengruppen bei 60 °C mit 4400 ppm (L L^{-1}) (linkes Diagramm) bzw. 3300 ppm (L L^{-1}) Ozon (rechtes Diagramm). Die Bandenanpassung erfolgte mit Lorentzfunktionen (linkes Diagramm) sowie Gaußfunktionen (rechtes Diagramm) an die Originalspektren aus Abb. 4-25.

Fehlerabschätzung

Die Fehlerabschätzung der Quantifizierung der Oberflächengruppen auf Carbon Black wird anhand des Massenanteils des Sauerstoffs durchgeführt. Die Konzentrationen der Oberflächengruppen anhand der Ergebnisse der DRIFT-Spektren aus vier Experimenten sind in Tab. 4-9 zusammengefasst.

Tab. 4-9: Konzentration von Sauerstoffgruppen auf Carbon Black der Experimente a) bei 60 °C und 3300 ppm (L L^{-1}) O_3 , b) bei 52,5 °C und 4400 ppm (L L^{-1}) O_3 , c) bei 55 °C und 4400 ppm (L L^{-1}) O_3 und d) bei 60 °C 4400 ppm (L L^{-1}) O_3 .

Versuch	Carbonyle / mmol g^{-1}	Carbonsäuren / mmol g^{-1}	Lactone / mmol g^{-1}	Anhydride / mmol g^{-1}
a)	0,9	0,3	1,7	2,8
b)	0,4	2,1	3,6	4,4
c)	0,4	2,7	4,1	4,8
d)	1,4	4,1	6,5	7,5

Aus den Werten in Tab. 4-9 wird derjenige Sauerstoffmassenanteil berechnet, den jede Oberflächengruppe bezogen auf die Gesamtmasse der Probe besitzt (Tab. 4-10).

Tab. 4-10: Masse des Sauerstoffs jeder Oberflächengruppe bezogen auf die Gesamtmasse der Probe. Die Versuchsnummerierung a) bis d) entspricht der in Tab. 4-9.

Versuch	Carbonyle / mg g ⁻¹	Carbonsäuren / mg g ⁻¹	Lactone / mg g ⁻¹	Anhydride / mg g ⁻¹
a)	14,4	9,6	54,4	134,4
b)	5,6	67,2	115,2	211,2
c)	5,9	86,4	131,2	230,4
d)	22,4	131,2	208,0	360,0

Die Werte aus Tab. 4-10 ergeben ein Gesamtmassenanteil des Sauerstoffs der jeweiligen Probe. Diese ist in Tab. 4-12 den Ergebnissen der Elementaranalyse aus Tab. 4-11 gegenübergestellt.

Tab. 4-11: Elementaranalyse der Proben aus Versuch a) bis d). Die Versuchsnummerierung a) bis d) entspricht der in Tab. 4-9.

Versuch	C / % (g g ⁻¹)	H / % (g g ⁻¹)	N / % (g g ⁻¹)	O / % (g g ⁻¹)
a)	80,7	1,3	0,2	17,8
b)	75,3	1,5	0,2	23,0
c)	70,8	1,5	0,1	27,6
d)	70,7	1,7	0,1	27,5

Tab. 4-12: Massenanteil des Sauerstoffs berechnet aus den Oberflächenkonzentrationen der Sauerstoffgruppen anhand der Ergebnisse der DRIFT-Spektren sowie aus den Elementaranalysen.

Versuch	DRIFTS / % (g g ⁻¹)	Elementaranalyse / % (g g ⁻¹)	Fehler / %
a)	21,3	17,8	20
b)	39,9	23,0	74
c)	45,4	27,6	64
d)	72,2	27,5	162

Die Abweichung des Sauerstoffmassenanteils der Ergebnisse der DRIFTS von der Elementaranalyse variiert zwischen 20 und 162 %. Hierfür gibt es zwei Ursachen. Zum einen liegen die Integralwerte einiger Oberflächengruppen außerhalb des kalibrierten Bereichs. Aus diesem Grund müssen die in Kapitel 4.2.4 gemachten Annahmen über die lineare Abhängigkeit der Oberflächengruppen von den Bandenintegralen nicht mehr zutreffen. Zum anderen wird die Probe während der Reaktion mit Ozon nicht gleichmäßig oxidiert. Es tritt vielmehr eine stufenweise Oxidation auf, die in Abb. 4-32 skizziert ist. Den höchsten Oxidationsgrad besitzt die oberste, dem Ozon direkt ausgesetzte Schicht der Carbon Black Probe. Die Eindringtiefe des IR-Strahls in das Carbon Black ist so gering, dass nur die oberste Schicht analysiert werden kann. Das Ergebnis der Elementaranalyse ist jedoch ein über die ganze Probe gemitteltes. Durch diesen Effekt kann der große Fehler zwischen der quantitativen Analyse mittels DRIFTS und der Elementaranalyse erklärt werden.

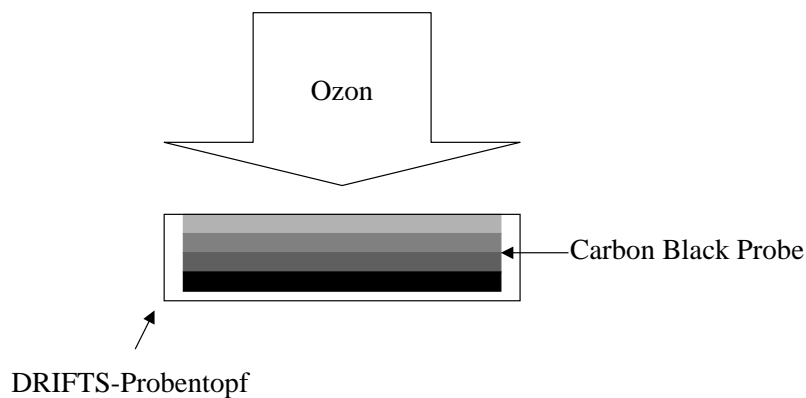


Abb. 4-32: Skizze einer unterschiedlich stark oxidierten Carbon Black Probe während der In-situ-Untersuchung der Reaktion mit Ozon. Die leicht graue, oberste Carbon Black Schicht ist die am höchsten oxidierte, die schwarze, unterste Schicht die am niedrigsten oxidierte.